

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

J. M. VAN BEMMEL-Leiden, W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag,  
H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,  
W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin,  
F. A. GOOCH-New Haven, Conn., F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden,  
E. HEYN-Charlottenburg, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, K. A. HOFMANN-  
München, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNA-  
KOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg,  
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München,  
F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,  
Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig,  
K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, R. F.  
WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Siebenundsechzigster Band.

Mit 60 Figuren im Text und 1 Tafel.

---

Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1910.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 18. Mai 1910.

	Seite
RUDOLF VOGEL, Über das ternäre System Eisen—Kupfer—Nickel. LXXIV. Mit 6 Figuren im Text und 1 Tafel. (28. Februar 1910.) . . . . .	1
E. BECKMANN und P. WAENTIG, Kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen ( $-40$ bis $117^{\circ}$ ). Mit 11 Figuren im Text. (28. Febr. 1910.) . . . . .	17
G. STAFFORD WHITBY, Die Auffindung und Bestimmung sehr geringer Mengen von Silber. (26. Februar 1910.) . . . . .	62
E. RUDOLFI, Über Thermoelektrizität von Legierungen. I. Mit 12 Figuren im Text. (15. Februar 1910.) . . . . .	65
R. G. VAN NAME und ROWLAND S. BOTHWORTH, Mischkristalle von Silbersulfat und Silberbichromat. (21. März 1910.) . . . . .	97
JOSEF MARIA EDER und EDUARD VALENTA, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirke der Bogenspektren, der von AUER v. WELSBACH entdeckten Elemente Aldebaranium und Cassiopeium. (26. März 1910.) . . . . .	102
G. STAFFORD WHITBY, Die Löslichkeit „unlöslicher“ und wenig löslicher Silbersalze. (26. Februar 1910.) . . . . .	107
PAUL ROHLAND, Über die Absorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisen. IV. (9. April 1910.) . . . . .	110

### Heft 2.

Ausgegeben am 7. Juni 1910.

WILHELM HIRSCHKIND, Die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium. Mit 3 Figuren im Text. (5. März 1910.) . . . . .	113
C. AUER v. WELSBACH, Zur Zerlegung des Ytterbiums. (26. März 1910.) . . . . .	149
FR. DOERINCKEL, Kalorimetrische Beobachtungen bei der gegenseitigen Ausfällung von Eisenoxyd und Silberhydrosol. Mit 1 Figur im Text. (2. April 1910.) . . . . .	161
R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN, Über Salze einer Hexaacetatotripyridin-trichrombase. (9. April 1910.) . . . . .	167
G. MASING und G. TAMMANN, Über das Verhalten von Lithium zu Natrium, Kalium, Zinn, Cadmium und Magnesium. LXXV. Mit 5 Figuren im Text. (11. April 1910.) . . . . .	183
F. MYLIUS, Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. II. Mit 3 Fig. im Text. (14. April 1910.) . . . . .	200
ANUKUL CH. SARKAR und J. M. DUTTA, Erklärung der scheinbar unbegrenzten Reduktionswirkung organischer Stoffe auf Kaliumpermanganat. (11. April 1910.) . . . . .	225
D. BALAREFF, Über den gegenseitigen Übergang der Otho-, Pyro- und Metaphosphorsäure einander beim Erhitzen. Mit 4 Figuren im Text. (22. April 1910.) . . . . .	234
G. VON HEVESY, Über die elektrolytische Darstellung des Rubidiums. Mit 1 Figur im Text. (15. April 1910.) . . . . .	242
W. HERZ, Zur Kenntnis einiger komplexer Metallkationen. (3. April 1910.) . . . . .	248

	Seite
R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN, Nachtrag zu unserer Abhandlung „Über Ferriacetate“ usw. (sehr einfache Darstellung eines kristallisierten Ferriacetats). (9. April 1910.) . . . . .	250
JULIUS PETERSEN, Über das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag. (26. April 1910.) . . . . .	253

### Heft 3.

Ausgegeben am 7. Juli 1910.

WILHELM PRANDTL und BENNO BLEYER, Über das Atomgewicht des Vanadins. II. (28. April 1910.) . . . . .	257
I. KOPPEL und H. HOLTKAMP, Beiträge zur Theorie der Fabrikation von Thoriumsalzen. Mit 6 Figuren im Text. (10. Mai 1910.) . . . . .	266
I. KOPPEL, Hydratationswärme und Dampfdruck von Thoriumsulfathydraten. (10. Mai 1910.) . . . . .	293
FRANZ FISCHER und KARL THIELE, Über das Bleicoulombmeter. I. (24. Mai 1910.) . . . . .	302
HOWARD E. PALMER, Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung für die Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn. (26. April 1910.) . . . . .	317
WERNER MECKLENBURG, Die jodometrische Bestimmung von Ferro- und Ferricyankalium. (14. Mai 1910.) . . . . .	322
FRANZ FISCHER, KARL THIELE und EDWARD B. MAXTED, Über das Bleicoulombmeter. II. Mit 3 Figuren im Text. (24. Mai 1910.) . . . . .	339
H. SAHA und K. N. CHOUDHURI, Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid. (24. Mai 1910.) . . . . .	357
CL. C. PERKINS, Die Anwendung von Silber bei der Bestimmung von Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur. (18. Mai 1910.) . . . . .	361
W. HERZ, Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten. (4. Juni 1910.) . . . . .	365

### Heft 4.

Ausgegeben am 28. Juli 1910.

OTTO HAUSER und H. HERZFELD, Über Zirkonsulfate. III. Mit 1 Figur im Text. (3. Mai 1910.) . . . . .	369
FRITZ EPHRAIM und SAMUEL MODEL, Über Doppelbromide des Mangans. (30. Mai 1910.) . . . . .	376
FRITZ EPHRAIM und SAMUEL MODEL, Über einige Doppelchloride und Jodide des Zinks. (30. Mai 1910.) . . . . .	379
C. DOELTER, Die Elektrizitätsleitung in Kristallen bei hohen Temperaturen. (11. Juni 1910.) . . . . .	387
R. J. MEYER und HERBERT WINTER, Über das Scandium. II. (13. Juni 1910.) . . . . .	398
ERICH MÜLLER und OTTO DIEFENTHÄLER, Über die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure. (20. Juni 1910.) . . . . .	448
J. D'ANS und O. SCHREINER, Die Löslichkeit der Alkalisulfate in alkalihaltigen Lösungen bei 25°. (1. Juni 1910.) . . . . .	437
G. G. URASOW und RUDOLF VOGEL, Über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesiumlegierungen. Mit 4 Figuren im Text. (11. Juni 1910.) . . . . .	442
HOWARD E. PALMER, Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zur Bestimmung von Vanadium und Chrom. (22. Juni 1910.) . . . . .	448
L. BRUNER und J. ZAWADZKI, Berichtigung. (24. Mai 1910.) . . . . .	454
LUDWIG WEISS, Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emaillendarstellung. (2. Juni 1910.) . . . . .	456

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 67.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische  
Chemie der Universität Göttingen. LXXIV.**

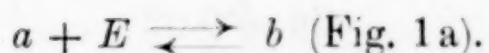
**Über das ternäre System Eisen—Kupfer—Nickel.**

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 6 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Zustandsdiagramme der drei binären Systeme Fe—Cu, Cu—Ni, Ni—Fe, auf deren Kenntnis sich die Untersuchung des Dreistoffsystems Fe—Cu—Ni gründet, sind von SAHMEN<sup>1</sup> und GUERTLER und TAMMANN<sup>2</sup> festgestellt. Nach ihnen sind Fe und Cu in festem Zustande beiderseits wenig ineinander löslich. Die Lücke der Mischbarkeit erstreckt sich von 3.5—97.25% Cu und innerhalb derselben bildet sich der gesättigte Cu-reiche Mischkrystall *b* aus dem gesättigten Fe-reichen Mischkrystall *a* unter Aufnahme von Schmelze *E* nach der Gleichung:



Die Paare Cu—Ni und Fe—Ni hingegen bilden lückenlose Reihen von Mischkrystallen. Da alle drei Metalle in ihren binären Kombinationen Mischkrystalle zu bilden vermögen, so ist zu erwarten, daß sich aus den ternären Schmelzen dieser Metalle ternäre Mischkrystalle ausscheiden werden und daß die Lücke der Mischbarkeit im System Fe—Cu bei Zugabe von Nickel kleiner werden und bei gewissen Konzentrationen verschwinden wird. Verbindet man im Konzentrationsdreieck die diese Konzentrationen darstellenden Punkte, so erhält man eine Kurve, welche die Sättigungsgrenze ternärer Mischkrystalle darstellt und die Fläche des Konzentrationsdreieckes abgrenzt in zwei Zustandsfelder, das Gebiet der Mischungslücke, wo zwei verschieden zusammengesetzte, unter sich nicht mischbare ternäre Mischkrystalle koexistieren und in das Gebiet voll-

<sup>1</sup> „Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 9.

<sup>2</sup> „Über Eisen-Nickellegierungen, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 211; „Über Kupfer-Nickellegierungen“, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 25.

ständiger isomorpher Mischbarkeit, wo jede Legierung aus einer Art ternärer Mischkrystalle besteht.

Nachdem Glieder der binären Mischungsreihen Fe—Ni und Ni—Cu als Nickelstahle bzw. Konstantan (50% Cu + 50% Ni) praktische Bedeutung erlangt haben, ist es für die Beurteilung der Frage, wie weit sich in diesen Legierungen zwei Komponenten mit Vorteil durch die dritte ersetzen lassen und wie weit sich außerdem unter den ternären Mischungen besonders ausgezeichnete Glieder finden werden, wesentlich, die Grenzen der Mischungslücke zu kennen. Diese vor allem habe ich im folgenden festzustellen gesucht. Dabei wurde der Hauptwert nicht auf die thermische, sondern auf die mikrographische Untersuchung des Systems gelegt, welche aus später ersichtlichen Gründen am einfachsten zum Ziele führt.

Zur Darstellung der Legierungen dienten elektrolytisches Kupfer und Nickel von Kahlbaum und Kruppsches Flusseisen, das folgende Verunreinigungen enthielt:

$$C = 0.07$$

$$Si = 0.02$$

$$Mn = 0.09$$

$$P = 0.01$$

$$S = 0.03$$

$$Cu = 0.02$$

Die Metallgemische im Gewicht von je 20—30 g wurden in Porzellanschmelzröhren unter einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen, bis etwa 100° über die Temperatur des Beginns der Krystallisation erhitzt und die Abkühlungskurven gewöhnlich bis 1000° bestimmt. Da dem Beginn der Krystallisation stets Unterkühlungen (bis zu 40°) vorausgingen, so wurden die Schmelzen bis zum Eintritt der Krystallisation gerührt, wodurch die Unterkühlungen behoben wurden. Nach der thermischen Untersuchung wurden alle Reguli, deren Konzentration in der Nähe der Mischungsgrenze lag, in zwei Hälften geschnitten und die durch einstündiges Erhitzen der einen Hälfte auf 100° unterhalb des Schmelzintervalles verursachte Veränderung der Struktur untersucht. Es wurden so diejenigen Konzentrationen festzustellen gesucht, bei denen durch Exponieren gerade noch eine völlige Homogenisierung zu erreichen war.

Die Zustandsänderungen infolge der Umwandlungspunkte des Eisens und Nickels sind im folgenden nicht berücksichtigt, da sich die Temperaturen der Umwandlungen in den ternären Legierungen nicht mit Sicherheit feststellen ließen.

## Das Raumdiagramm.

Auf Grundlage der Arbeiten von SCHREINEMAKERS,<sup>1</sup> welche das Auftreten binärer Mischkristalle in ternären Systemen, sowie ternärer

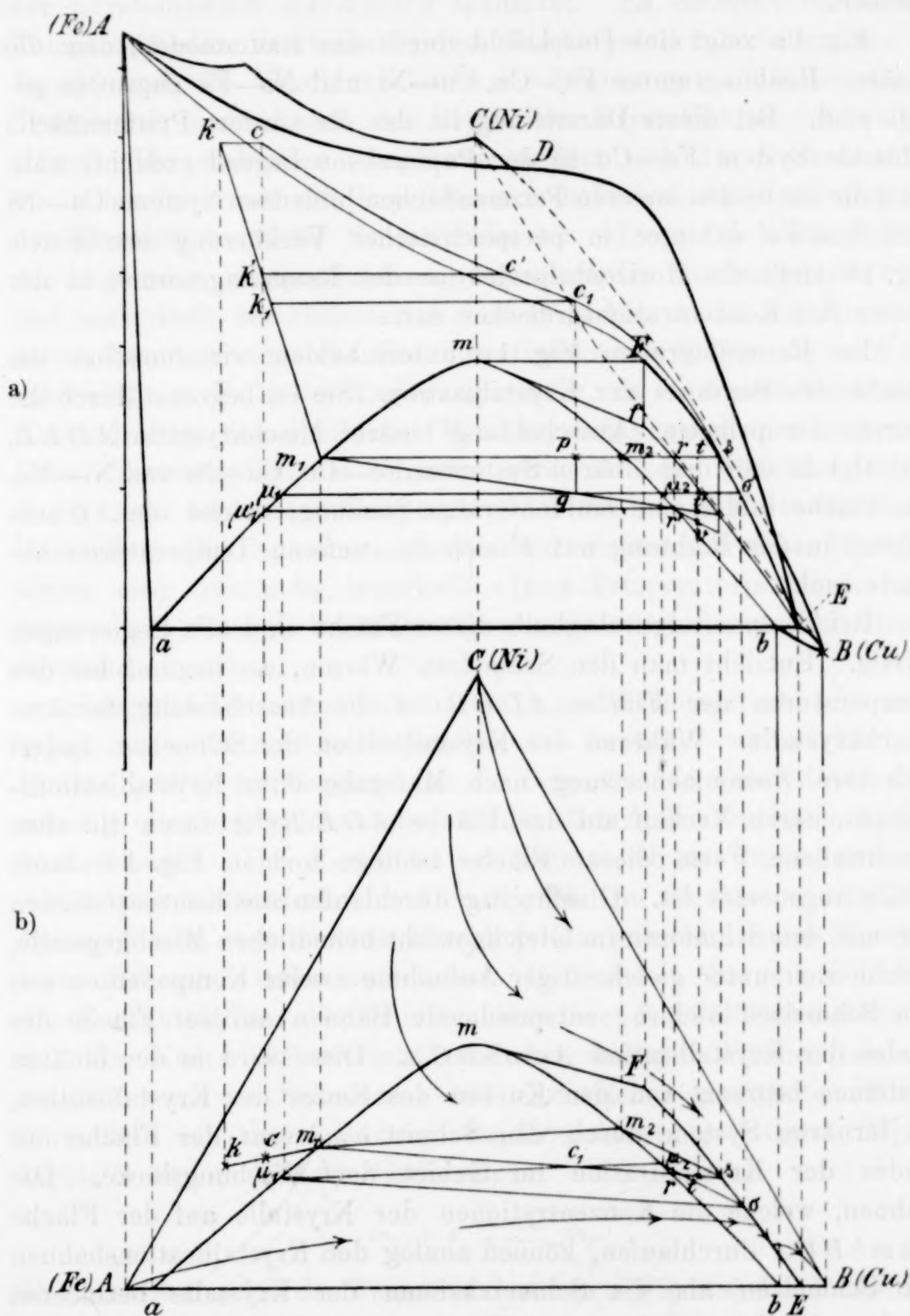


Fig. 1a und 1b.

<sup>1</sup> Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe, *Zeitschr. phys. Chem.* 50–52 (1905), 169. 513. 547.

Mischkrystalle bei lückenloser Mischbarkeit behandeln, kann man sich für den vorliegenden Fall, wo in ternären isomorphen Gemischen eine Lücke auftritt, folgende Vorstellung von dem Raumdiagramm machen.

Fig. 1a zeigt eine Durchsicht durch das Raummodell, dem die binären Realdiagramme Fe—Cu, Cu—Ni und Ni—Fe zugrunde gelegt sind. Bei dieser Darstellung ist das die vordere Prismenfläche bildende System Fe—Cu in der Papierebene liegend gedacht, während die beiden anderen Prismenflächen bildenden Systeme Cu—Ni und Ni—Fe dahinter in perspektivischer Verkürzung erscheinen. Fig. 1b stellt die Horizontalprojektion des Raumdiagrammes in der Ebene des Konzentrationsdreieckes dar.

Im Raumdiagramm Fig. 1a unterscheiden wir zunächst die Fläche des Beginnes der Krystallisation. Sie ist begrenzt durch die Kurven der primären Ausscheidung binärer Mischkrystalle  $ADEB$ ,  $BC$ ,  $CA$  in den drei binären Systemen Fe—Cu, Cu—Ni und Ni—Fe. Die Fläche bildet eine muldenförmige Senkung, welche von  $AC$  ausgehend in der Richtung auf  $F$  sich zu tieferen Temperaturen abwärts senkt.

Bei Temperaturen oberhalb dieser Fläche sind alle Legierungen flüssig. Entzieht man den Schmelzen Wärme, so beginnt bei den Temperaturen der Fläche  $ADEBCA$  die Ausscheidung ternärer Mischkrystalle. Während der Krystallisation der Schmelzen ändert sich ihre Zusammensetzung nach Maßgabe ihrer Krystallisationsbahnen, deren Verlauf auf der Fläche  $ADEBCA$  durch die oben beschriebene Form dieser Fläche bedingt und in Fig. 1b durch Pfeile angedeutet ist. Gleichzeitig durchlaufen die Konzentrationen der mit den Schmelzen im Gleichgewicht befindlichen Mischkrystalle, welche sich unter gleichzeitiger Aufnahme zweier Komponenten aus den Schmelzen ändern, entsprechende Bahnen auf der Fläche des Endes der Krystallisation  $AambBCA$ . Diese wird in den binären Systemen begrenzt von den Kurven des Endes der Krystallisation, im ternären System durch den Schnitt  $amb$  mit der Fläche des Endes der Krystallisation im Gebiet der Mischungslücke. Die Bahnen, welche die Konzentrationen der Krystalle auf der Fläche  $AambBCA$  durchlaufen, können analog den Krystallisationsbahnen der Schmelzen als die Schmelzbahnen der Krystalle bezeichnet werden, da sich auf ihnen bei Wärmezufuhr die Konzentration der schmelzenden Krystalle ändert.

Die Temperatur, bei welcher die Schmelze einer bestimmten

Legierung  $c$  zu krystallisieren beginnt, ist der Punkt, in welchem das im Konzentrationsdreieck errichtete Lot, welches die Zusammensetzung der Legierung im Raum angibt, die Fläche des Beginnes der Krystallisation  $ADEBCA$  schneidet. Es entsteht bei dieser Temperatur das divariante System Mischkrystall  $k$  + Schmelze  $c$  + Dampf, und die Abkühlungskurve der Legierung  $c$  muß bei dieser Temperatur einen Knick, den Beginn des Krystallisationsintervalles, zeigen. Bei sinkender Temperatur ändert sich die Konzentration der Schmelze  $c$  auf der Krystallisationsbahn  $cc'$ , die Konzentration des Krystalls  $k$  auf der Schmelzbahn  $kk'$ . Liegt die Konzentration der Legierung, wie angenommen, außerhalb der Mischungslücke  $amb$  und außerhalb des Gebietes  $mFEb$  (Fig. 1b), so ist die Krystallisation beendet, wenn das Konzentrationslot die Fläche  $AambBCA$  schneidet, im Falle der Legierung  $c$  in  $k'$ , da in diesem Punkte die Konzentration des gebildeten Mischkrystalles gleich der ursprünglichen Konzentration der Schmelze wird. Auf der Abkühlungskurve findet sich bei dieser Temperatur das Ende des Krystallisationsintervalles. Die Legierungen dieses Konzentrationsbereiches krystallisieren also vollständig innerhalb eines Temperaturintervalles und müssen aus unter sich gleichartigen, ungesättigten ternären Mischkrystallen bestehen.

Liegt die Konzentration innerhalb der Mischungslücke  $amb$ , etwa in  $c_1$ , so verläuft ihre Krystallisation zunächst wie vorhin: Im Punkte  $c_1$  (Fig. 1a) beginnen aus der Schmelze von dieser Zusammensetzung ternäre Mischkrystalle von der Anfangskonzentration  $k_1$  sich auszuscheiden. Ihre Konzentration ändert sich mit fortschreitender Abkühlung kontinuierlich auf  $k_1m_1$ , bis im Punkte  $m_1$  die Sättigungsgrenze  $amb$  ternärer Mischkrystalle erreicht ist und dieselben keine Schmelze mehr aufnehmen. Unterdessen hat die Schmelze die Konzentration  $s$  des Schnittpunktes ihrer Krystallisationsbahn  $c_1s$  mit der Kurve  $FE$  erreicht, und bei weiterer Wärmeentziehung reagiert nun die Schmelze  $s$  mit eisenreichen gesättigten Mischkrystallen  $m_1$  unter Bildung kupferreicherer gesättigter Mischkrystalle  $m_2$ , gemäß der Gleichung:



Es entsteht also bei der Temperatur von  $m_1s$  (Fig. 1a) durch das Hinzutreten der neuen Phase  $m_2$  das monovariante System  $m_1 + m_2 + s$  + Dampf. Auf der Abkühlungskurve muß daher bei dieser Temperatur ( $p$ ) ein zweiter Knick auftreten, welcher den Beginn der gleich-

zeitigen Ausscheidung zweier gesättigter Mischkrystalle anzeigt. Indem bei weiterer Abkühlung eine ganze Reihe Systeme

$$\begin{array}{c} m_1 + m_2 + s \\ m_1' + m_2' + s' \\ m_1'' + m_2'' + s'' \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \mu_1 + \mu_2 + \sigma \end{array}$$

durchlaufen werden, erkennt man, daß sich nunmehr die Konzentration des Mischkrystalls  $m_1$  in der Richtung  $m_1a$ , die des Mischkrystalls  $m_2$  in der Richtung  $m_2b$  und die der Schmelze  $s$  in der Richtung  $sE$  ändert. Die Äste  $ma$  und  $mb$  der Sättigungskurve sind also die Schmelzbahnen gesättigter Mischkrystalle, und die Kurve  $FE$  ist die Krystallisationsbahn derjenigen Schmelzen, welche immer mit zwei gesättigten Mischkrystallen im Gleichgewicht sind. Das Ende der Reaktion, bei der sich nicht allein die Menge, sondern auch die Zusammensetzung der Schmelze und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Krystallarten ändert, ist im Punkt  $q$  erreicht, welcher die Temperatur des Schnittpunktes des Konzentrationslotes  $c_1$  mit der Fläche  $amb$ , d. h. das Ende des sekundären Krystallisationsintervalles auf der Abkühlungskurve angibt. Die Legierung  $c_1$  ist dann völlig krystallisiert und besteht aus gesättigten Mischkrystallen von den Endkonzentrationen  $\mu_1$  und  $\mu_2$ .

Aus dem beschriebenen Verlauf der Krystallisation von Legierungen innerhalb der Mischungslücke geht hervor, daß in dem Raum zwischen der Fläche des Beginns der Krystallisation  $ADEBCA$  und den Flächen des Endes der Krystallisation  $AambBCA$  und  $amb$ , dem Existenzgebiet von Krystallen in Berührung mit Schmelze, noch eine weitere Grenzfläche liegen muß, welche das Existenzgebiet von Schmelze im Gleichgewicht mit einer Krystallart trennt von dem Existenzgebiet von Schmelze im Gleichgewicht mit zwei Krystallarten. Die Punkte dieser Fläche  $amFE$  sind die Anfangstemperaturen der sekundären Krystallisationsintervalle ( $p$ ). Die Kante  $ab$  dieser Fläche muß zusammenfallen mit der Kante  $ab$  der Fläche des Endes der Krystallisation  $amb$ , da sich in dem binären System Fe—Cu als Grenzfall die sekundäre Krystallisation bei konstanter Temperatur vollzieht, das sekundäre Krystallisationsintervall also gleich Null wird. Ihre zweite Kante  $am$  hat die Fläche  $amFE$ , ebenfalls gemeinsam mit der Fläche des Endes der Krystallisation  $amb$ . Verschiebt sich nämlich die Konzentration der Legierung  $c_1$

in der Richtung  $m_1$  (Fig. 1b), so ersieht man aus Fig. 1a, daß das sekundäre Krystallisationsintervall  $p q$  immer kleiner wird, je mehr man sich der Sättigungsgrenze ternärer Mischkrystalle  $a m$  nähert und daß es gerade Null werden muß, wenn diese erreicht ist, da die Krystallisation einer Legierung von der auf  $a m$  liegenden Konzentration  $m_1$  gerade beendet ist, wenn die ausgeschiedenen Krystalle die Anfangskonzentration der Schmelze ( $m_1$ ) erreicht haben. Mit der gegenüberliegenden Kante  $FE$  schneidet die Fläche  $a m F E$  die Fläche des Beginns der Krystallisation  $A D E B C A$ , da die Punkte der Kurve  $FE$  diejenigen Konzentrationen der flüssigen Phase angeben, welche sich mit gesättigten Mischkrystallen  $a m$  und  $m b$  im Gleichgewicht befinden. Die vierte Kante, die Konode  $m F$ , verbindet den Punkt  $m$  auf der Fläche des Endes der Krystallisation mit dem korrespondierenden Punkte  $F$  auf der Fläche des Beginns der Krystallisation und stellt dar die obere Temperaturgrenze für das Existenzgebiet von Schmelze im Gleichgewicht mit zwei Krystallarten. Denkt man sich das Gleichgewicht  $s + m_1 + m_2$  zu höheren Temperaturen aufrückend, so wird die Differenz  $m_1 m_2$  in der Zusammensetzung der gesättigten Mischkrystalle immer kleiner und das Dreieck  $m_1 m_2 s$  (Fig. 1b), dessen Ecken die Konzentrationen der im Gleichgewicht befindlichen Phasen angeben, wird immer schmaler, bis in  $m$  die Differenz  $m_1 m_2$  gleich Null wird, das Dreieck  $m_1 m_2 s$  zu der Geraden  $m F$  zusammenschrumpft und das Gleichgewicht  $m_1 + m_2 + s$  damit übergeht in das Gleichgewicht  $m + F$ .

Betrachten wir noch den besonderen Verlauf der Krystallisation in dem Konzentrationsbereich  $m F E b$ , welcher außerhalb der Mischungslücke liegt und dem Gebiet ungesättigter Mischkrystalle angehört. In dem Grenzfall einer Legierung  $r$  auf  $m b$  (Fig. 1b) beginnt die Krystallisation oberhalb  $m_1 s$  (Fig. 1a) innerhalb eines primären Intervalles, und nach Abscheidung des gesättigten Mischkrystalles  $m_1$  wird ein sekundäres Intervall  $r r'$  durchlaufen, wobei sich die Reaktion  $m_1 + s = m_2$  abspielt. In  $r'$ , dem Ende des sekundären Intervalles, ist die Krystallisation beendet, nachdem sich der Mischkrystall von der Anfangskonzentration  $m_1$  und der Endkonzentration  $\mu_1'$ , ohne Rest zu hinterlassen, in den gesättigten Mischkrystall  $r'$  umgesetzt hat. Die Legierung krystallisiert also wie solche, deren Konzentrationen innerhalb der Mischungslücke  $a m b$  liegen, innerhalb zweier Temperaturintervalle, besteht aber im Gegensatz zu jenen nur aus einer Art gesättigter Mischkrystalle. Fällt nun die Konzentration einer Legierung in den Konzentrationsbereich

$mFEb$ , so vollzieht sich ihre Krystallisation innerhalb dreier Temperaturintervalle. Eine Legierung  $t$  durchläuft bei ihrer Krystallisation, ebenso wie  $r$ , zunächst ein primäres Intervall oberhalb  $m_1s$ , dann ein sekundäres,  $tt'$ . Da bei der Endtemperatur  $t'$  des sekundären Intervalles der gesättigte Mischkrystall der Reihe  $am$ , welcher sich unter Reaktion mit der Schmelze restlos in einen gesättigten Mischkrystall der Reihe  $mb$  umsetzt, verschwindet, so muß der Punkt  $t'$  in einer Fortsetzung  $mfEb$  der Fläche  $amb$  liegen, welche das Existenzgebiet von Schmelze + zwei Krystallarten nach tieferen Temperaturen zu abgrenzt. Nach Beendigung der Reaktion ist aber in diesem Falle noch Schmelze übrig, und diese krystallisiert nun in einem tertiären Intervall  $t'v$ , indem sich ihre Konzentration von der Krystallisationsbahn  $FE$  weg, auf einer zum Punkte  $B$  (Cu) laufenden Bahn und die Konzentration der Krystalle von der Schmelzbahn gesättigter Mischkrystalle  $mb$  weg bis  $v$  ändert, wo die Anfangskonzentration der ursprünglichen Schmelze erreicht und damit die Krystallisation beendet ist. Die Legierung besteht dann aus unter sich einheitlichen ungesättigten Mischkrystallen.

Es wird also bei der Krystallisation dieser Legierungen oberhalb der Fläche  $amFE$  ein divariantes Gleichgewicht, Schmelze + eine Krystallart, durchlaufen, dasselbe wird bei den Temperaturen dieser Fläche infolge Auftretens einer zweiten Krystallart monovariant und von den Temperaturen der Fläche  $amfE$  durch Wiederverschwinden der ersteren, intermediär gebildeten Krystallart nochmals divariant.

Sind die Konzentrationen ternärer Schmelzen Punkte der Krystallisationsbahn  $FE$ , so können Mischkrystalle  $ma$  nicht mehr auftreten, die Krystallisation beginnt vielmehr gleich mit der Ausscheidung eines Mischkrystalles der Reihe  $mb$ , im Falle einer Schmelze  $s$  mit der Ausscheidung von  $m_2$ . Da nur eine Krystallart vorhanden ist, so kann sich die Konzentration der Schmelze nicht mehr auf  $FE$  und die der Krystalle nicht mehr auf  $mb$  bewegen, sondern beide müssen diese Kurven verlassen und besonderen Bahnen folgen, bis die Krystallisation beendet ist. Auf der Grenze  $FE$  des Gebietes  $mFEb$  ist also der Verlauf der Krystallisation innerhalb eines Temperaturintervalles wieder derselbe wie in dem zuerst beschriebenen Gebiete außerhalb  $amFE$ , nur mit dem Unterschiede, daß sich zu Anfang ein gesättigter Mischkrystall ausscheidet, während das Endprodukt der Krystallisation wie dort ein ungesättigter Mischkrystall ist.

Aus dem vorstehend beschriebenen Raumdiagramm Fe—Cu—Ni ersieht man, daß die Sättigungsgrenze ternärer Mischkrystalle sich darstellt als die Schnittkurve zweier Flächen, nämlich der Schmelzfläche einheitlicher, ungesättigter Mischkrystalle im Gebiet der vollständigen Mischbarkeit und der Schmelzfläche zweier verschieden zusammengesetzter gesättigter Mischkrystalle im Gebiet der Mischungslücke. Da aber die Diffusionsgeschwindigkeit der Schmelze in die Krystalle im Verhältnis zur Abkühlungsgeschwindigkeit, wie man sie zur Aufnahme der Abkühlungskurven einhalten muß, zu klein ist, so vollzieht sich die Krystallisation nicht dem Gleichgewicht entsprechend und man kann die Lage jener Flächen aus den Endtemperaturen der Krystallisationsintervalle, die an sich schon meist nur undeutlich erkennbar sind, nicht mit Sicherheit bestimmen. Daher sind die Resultate der eingangs erwähnten mikrographischen Methode, bei der man durch Exponieren den Gleichgewichtszustand herbeizuführen sucht, wohl zuverlässiger als die betreffenden, aus den Abkühlungskurven gezogenen Schlüsse.

### Die Versuchsergebnisse.

In Tabelle 1 sind die den Abkühlungskurven entnommenen thermischen Daten, nach Schnitten geordnet, zusammengestellt. Die Lage der Schnitte, auf welchen Konzentrationen untersucht wurden, ersieht man aus Fig. 2. Ferner zeigt Fig. 2 die experimentell ermittelte Kurve der Mischungslücke *amb*. Man erkennt, daß die Lage dieser Kurve im Konzentrationsdreieck keine symmetrische ist, sondern daß sie nach dem System Nickel—Kupfer zu verschoben ist. Diese Verschiebung entspricht der von TAMMANN<sup>1</sup> für die binären Systeme konstatierten Tatsache, daß allgemein die höher schmelzende Komponente mehr von der niedriger schmelzenden Komponente im festen Zustande zu lösen vermag, als die letztere von der ersteren. Die Lage der (gestrichelten) Krystallisationsbahn *EF* ist experimentell nicht sichergestellt. Endlich findet man noch in der Figur die Krystallisationsisothermen mit den zugehörigen Schmelzisothermen für die Temperaturen 1200, 1300, 1400, 1500°. Erstere sind ganz ausgezogen und bringen die früher erwähnte Form der Fläche des Beginns der Krystallisation deutlich zum Ausdruck; die Schmelzisothermen sind gestrichelt. Im folgenden

<sup>1</sup> „Über den Isomorphismus der Elemente“, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 453.

Tabelle 1.

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen in Gewichtsprozent.			Temperaturen d. Ausscheidg. einer Kry- stallart		Temp. der gleichzeitigen Ausscheidung zweier Kry- stallarten		Temp. der Ausscheidung einer Kry- stallart		Bezeichnung der Schnitte
	Fe	Cu	Ni	Beginn	Ende	Beginn	Ende	Beginn	Ende	
1	50	50	—	1430	—	1109		—	—	I
2	40	40	20	1372	—	1171	1136	—	—	
3	35	35	30	1358	—	1208	1170	—	—	
4	33.3	33.3	33.3	1345	—	1210	1190	—	—	
5	30	30	40	1361	1275	—	—	—	—	
6	27.5	27.5	45	1372	1310	—	—	—	—	
7	20	20	60	1397	1330	—	—	—	—	
8	10	10	80	1423	1388	—	—	—	—	
9	—	—	100	1451		—	—	—	—	
	75	—	25	1500		—	—	—	—	II
10	72	4	24	1465	1410	—	—	—	—	
11	63	16	21	1430	1298	—	—	—	—	
12	60	20	20	1418	—	1188	?	—	—	
	42.8	42.8	14.3	1385	—	1165	1135	interpoliert		
	—	100	—	1083		—	—	—	—	
18	45	21	34	1393	1333	—	—	}	zerstreute Punkte	
19	45	23	32	1377	1342	—	—			
20	—	50	50	1305	1232	—	—	—	—	
21	18	41	41	1337	1275	—	—	—	—	
22	22	39	39	1343	1265	—	—	—	—	
4	33.3	33.3	33.3	1345	—	1210	1190	—	—	
12	60	20	20	1418	—	1188	?	—	—	
23	95	2.5	2.5	1502	1460	—	—	—	—	
24	22	33	45	1337	—	1217	?	zerstr. Punkt		
	100	—	—	1525		—	—	—	—	
	42.8	42.8	14.3	1385	—	1165	1135	interpoliert		IV
13	20	60	20	1310	—	1180	1135	—	—	
14	16	63	21	1288	—	1180	1120	—	—	
15	12	66	22	1281	—	1183	—	?	1130	
16	8	69	23	—	—	1255	—	?	1130	
17	4	72	24	—	—	—	—	1251	1125	
	—	75	25	1215	1140	—	—	—	—	

sind die Versuchsergebnisse im einzelnen an der Hand der Schnitte beschrieben.

$$\left. \begin{array}{l} 50\% \text{ Fe} \\ 50\% \text{ Cu} \end{array} \right\} \text{— Ni.} \quad (\text{I})$$

Die Bedeutung der Schnittfigur (Fig. 3) ist nach dem Vorhergehenden und aus den Bezeichnungen der Zustandsgebiete ohne

weiteres verständlich. Die Grenze der Mischungslücke  $L_1$  in diesem Schnitt kann als Schnittpunkt der unter stumpfem Winkel sich

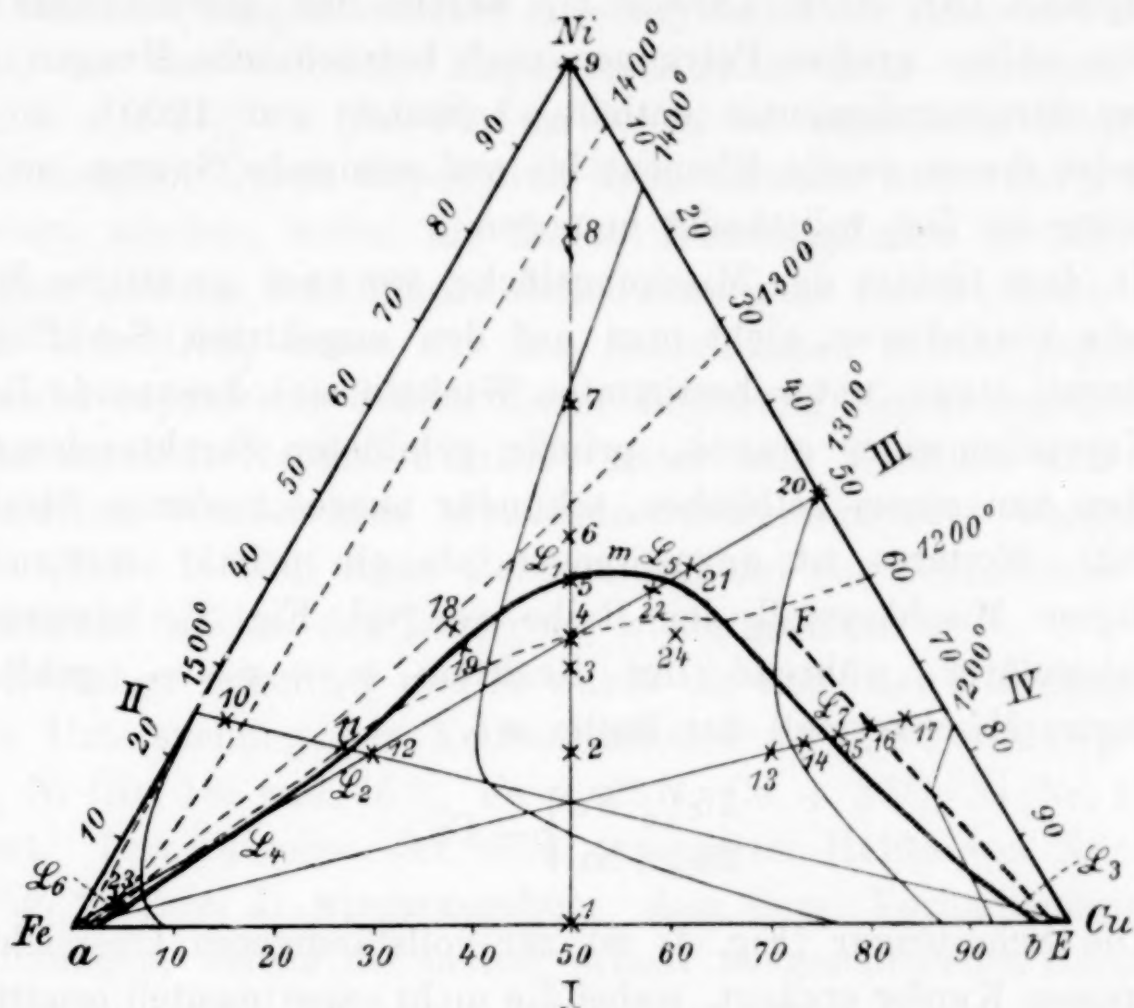


Fig. 2.

schneidenden Kurven des Endes der Krystallisation nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden. Zufolge der mikroskopischen

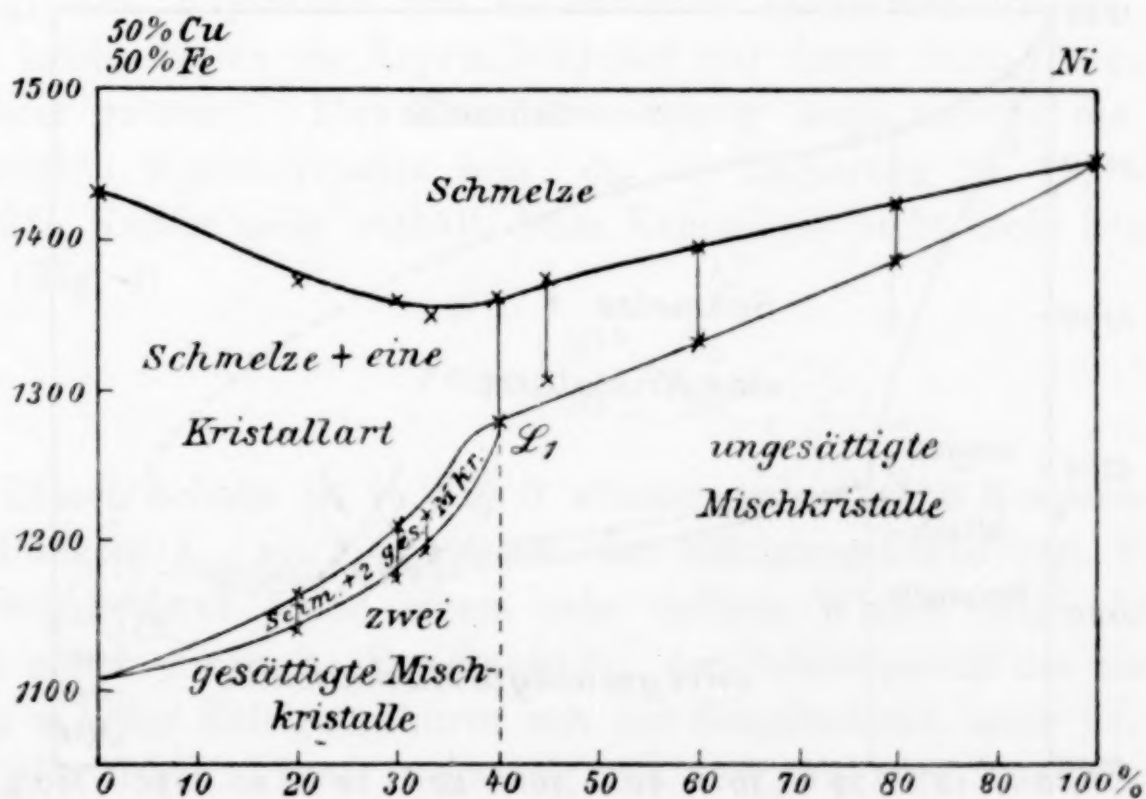
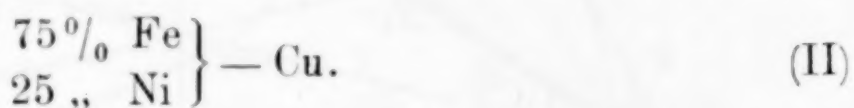


Fig. 3.

Untersuchung der Struktur der Legierungen liegt sie sehr nahe bei 40% Ni. Exponiert man nämlich eine Legierung von diesem Nickelgehalt (Nr. 5 in Tabelle 1), welche bei gewöhnlicher Abkühlung außer großen Polygonen noch beträchtliche Mengen eines zweiten Strukturelementes enthält, 1 Stunde auf 1200°, so verschwindet dieses zweite Element bis auf minimale Spuren und die Legierung ist fast vollständig homogen.

In dem Gebiet der Mischungslücke, wo zwei gesättigte Mischkristalle koexistieren, sieht man auf den ungeätzten Schlißflächen der Reguli lange, unter bestimmten Winkeln sich kreuzende Reihen aus Krystallen eines grauen, primär gebildeten Strukturelementes, umgeben von einem gelblichen, sekundär ausgeschiedenen Strukturelement. Ersteres ist anzusprechen als ein primär entstandener gesättigter Mischkristall der Reihe *a m* (vgl. Fig. 2), letzteres als ein sekundärer, während der Reaktion  $m_1 + s = m_2$  gebildeter gesättigter Mischkristall der Reihe *m b*.



Die Schnittfigur (Fig. 4) ist zur vollständigeren Übersicht bis zum reinen Kupfer ergänzt, wobei die nicht experimentell ermittelten Teile der Kurven gestrichelt sind. Die Konzentration  $L_2$  der Mischungsgrenze muß hier bei rund 18% Cu liegen, denn die

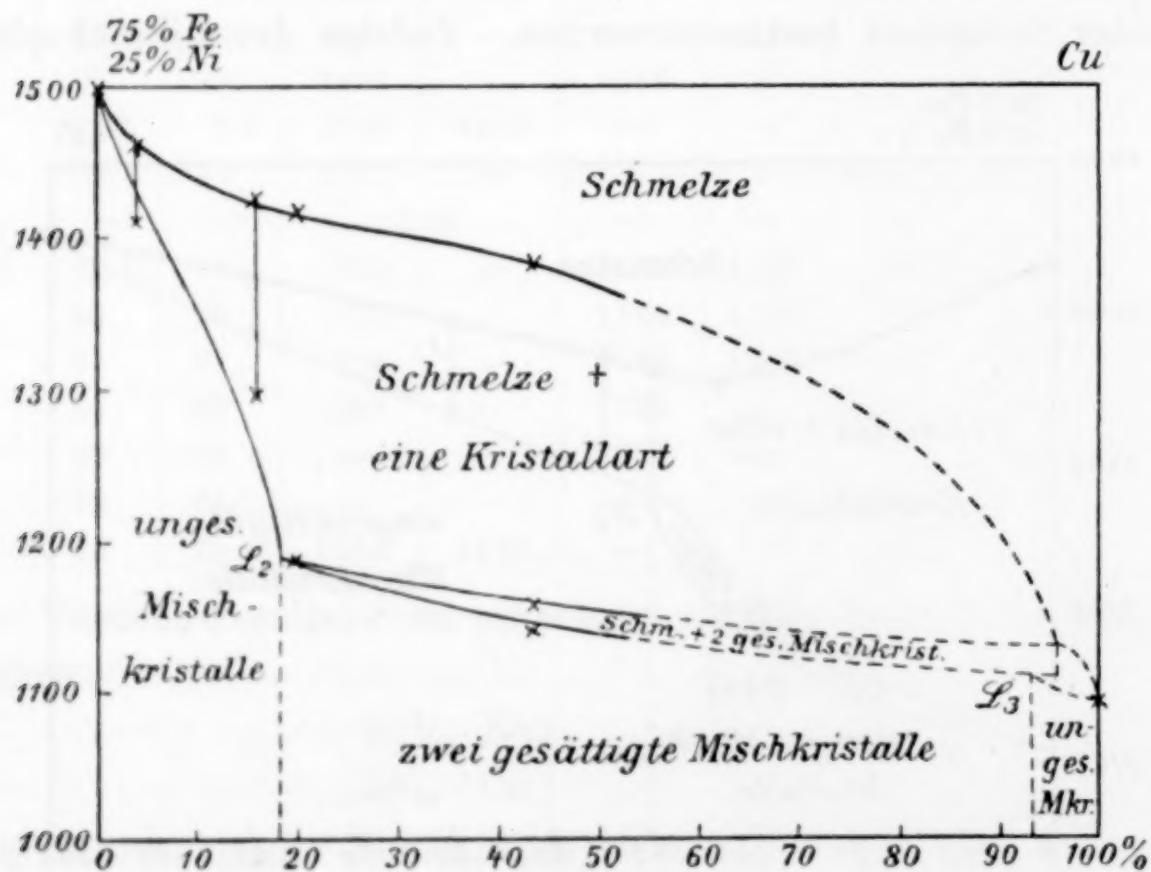
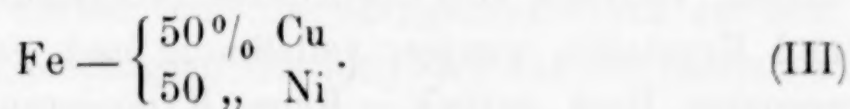


Fig. 4.

Legierung Nr. 11 mit 16% Cu wird durch Exponieren völlig homogen, während in der Legierung Nr. 12 mit 20% Cu ein Rest eines sekundär ausgeschiedenen Mischkrystalles der Reihe *mb* zurückbleibt, der bei weiterem Exponieren nicht mehr abnimmt. Ein Regulus mit 4% Cu (Nr. 10) ist schon bei schnellerer Abkühlung fast homogen. Durch Exponieren kann derselbe leicht völlig homogenisiert werden, wobei die feinen Trennungslinien der einzelnen Polygone auf der Schlißfläche stellenweise ganz verschwinden. Beim Ätzen mit  $\text{HNO}_3$  traten auf den Schlißflächen sowohl exponierter wie nicht exponierter Stücke dieser Legierung Zeichnungen hervor, welche durch helle und dunkle, unter sich parallele und unter bestimmtem Winkel sich kreuzende Streifen gebildet werden. In Fig. 1 (Tafel I) sind diese Zeichnungen auf der Schlißfläche eines exponierten Stückes der Legierung wiedergegeben.

Zwischen Schnitt I und II wurde die Lage der Mischungslücke durch Untersuchung der Konzentrationen 45% Fe + 21% Cu + 34% Ni (Nr. 18) und 45% Fe + 23% Cu + 32% Ni (Nr. 19) bestimmt. Das Aussehen der nicht exponierten Hälfte von Nr. 18 ist in Fig. 2 (Tafel I) wiedergegeben. Aus dem Vorhandensein von Umhüllungen, welche die hellen, primär ausgeschiedenen Kerne von den dunkelgeätzten Relikten eines zuletzt ausgeschiedenen Strukturelementes trennen, ersieht man, daß sich bei der Krystallisation kein Gleichgewicht eingestellt hat. Den Erfolg des Exponierens zeigt Fig. 3. Die Legierung ist völlig homogen geworden und besteht ganz aus großen Krystallen von einheitlicher Zusammensetzung. Man sieht infolgedessen die Krystallpolyeder nur durch feine Linien voneinander getrennt. Ihre Zusammensetzung muß nahezu die eines gesättigten Mischkrystalles sein, da die Legierung Nr. 19, welche nur 2% Kupfer mehr enthält, beim Exponieren nicht mehr homogen wird (Fig. 4).



Dieser Schnitt ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Konzentration des Punktes  $L_4$ , wo der Ast *am* der Sättigungskurve (vgl. Fig. 2) die Schnittebene unter einem sehr spitzen Winkel schneidet, ist nicht näher ermittelt. Der Punkt  $L_5$ , der Schnittpunkt des anderen Astes *mb* der Sättigungskurve mit der Schnittebene, muß bei rund 20% Fe liegen. Eine Legierung mit 22% Fe wird nämlich beim Exponieren nicht ganz homogen, sondern es hinterbleiben noch

scharf umgrenzte Relikte eines zweiten Strukturelementes, welches sich beim Ätzen mit  $\text{HNO}_3$  dunkel färbt. Diese Relikte verschwinden aber vollständig bei 18% Fe, wenn die primär ausgeschiedenen Krystalle nicht zu groß sind. Aus Fig. 5 u. 6 (Taf. I) ist der Gang der Homogenisierung deutlich zu ersehen. Schon während der schnellen Krystallisation bei gewöhnlichen Abkühlungsbedingungen beginnt,

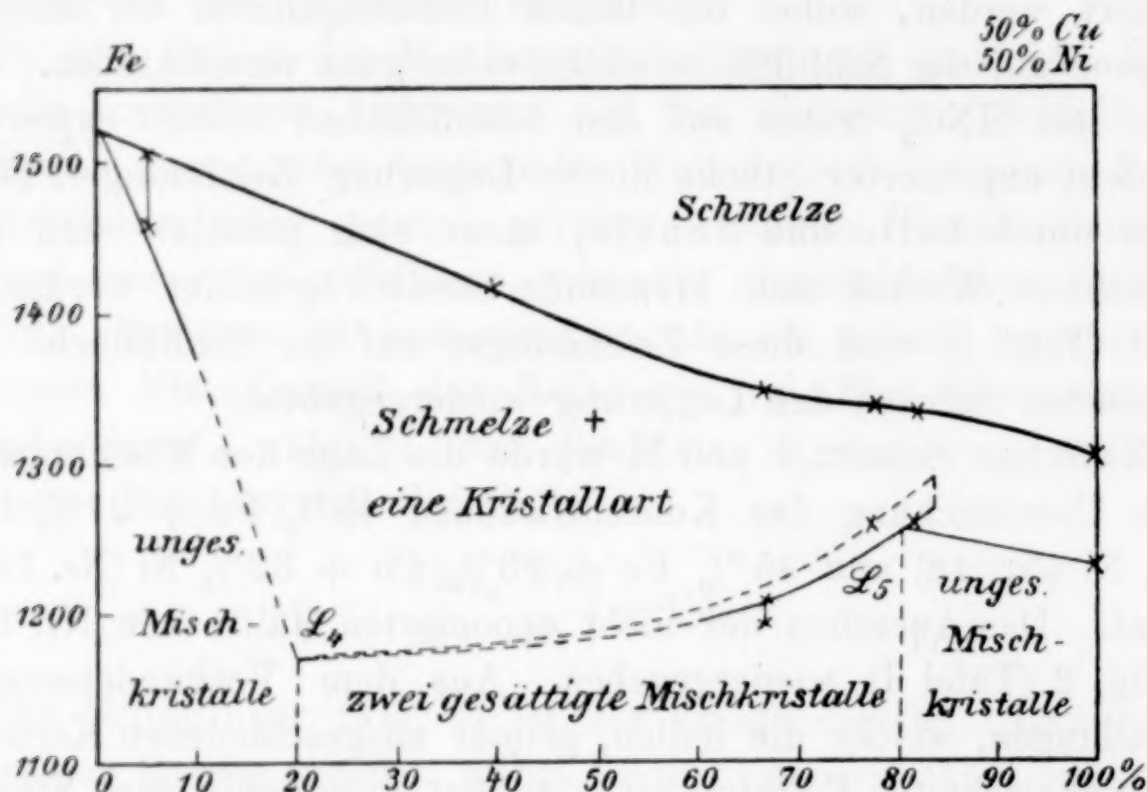


Fig. 5.

wie Fig. 5 zeigt, ein Teil der hellen, primär ausgeschiedenen Krystalle mit den einander zunächst gelegenen Flächen infolge der Diffusion zusammenzuwachsen. Es bilden sich an den Übergangsstellen dunkelgraue verwaschene Bänder, die beim Exponieren, wie aus Fig. 6 ersichtlich, matter werden und schließlich ganz verschwinden. An Stellen, wo größere Mengen von Schmelze sich zwischen größeren primär ausgeschiedenen Krystallen angesammelt hatten, vollzieht sich der Konzentrationsausgleich zwischen Schmelze und Krystallen weniger vollständig und es bleibt ein schärfer umgrenzter Rest zurück. Beim Exponieren runden sich diese Gebilde durch fortschreitenden Konzentrationsausgleich mit der Umgebung ab, werden so von den zusammenwachsenden primär ausgeschiedenen Krystallen umhüllt und bleiben als die in Fig. 6 sichtbaren dunklen Punkte zurück. Die Anfänge dieser letzteren Erscheinung bemerkt man auch in Fig. 5 (vgl. auch Fig. 4).



Der eisenreichere Teil des Schnittes (Fig. 6) wurde nicht untersucht. Die Konzentration von  $L_7$  liefs sich aus den Abkühlungskurven wie auch durch Exponieren der Reguli nur annähernd festlegen, da sich bei dem früher beschriebenen, komplizierteren Verlauf der Krystallisation in diesem Gebiet das Gleichgewicht nur sehr

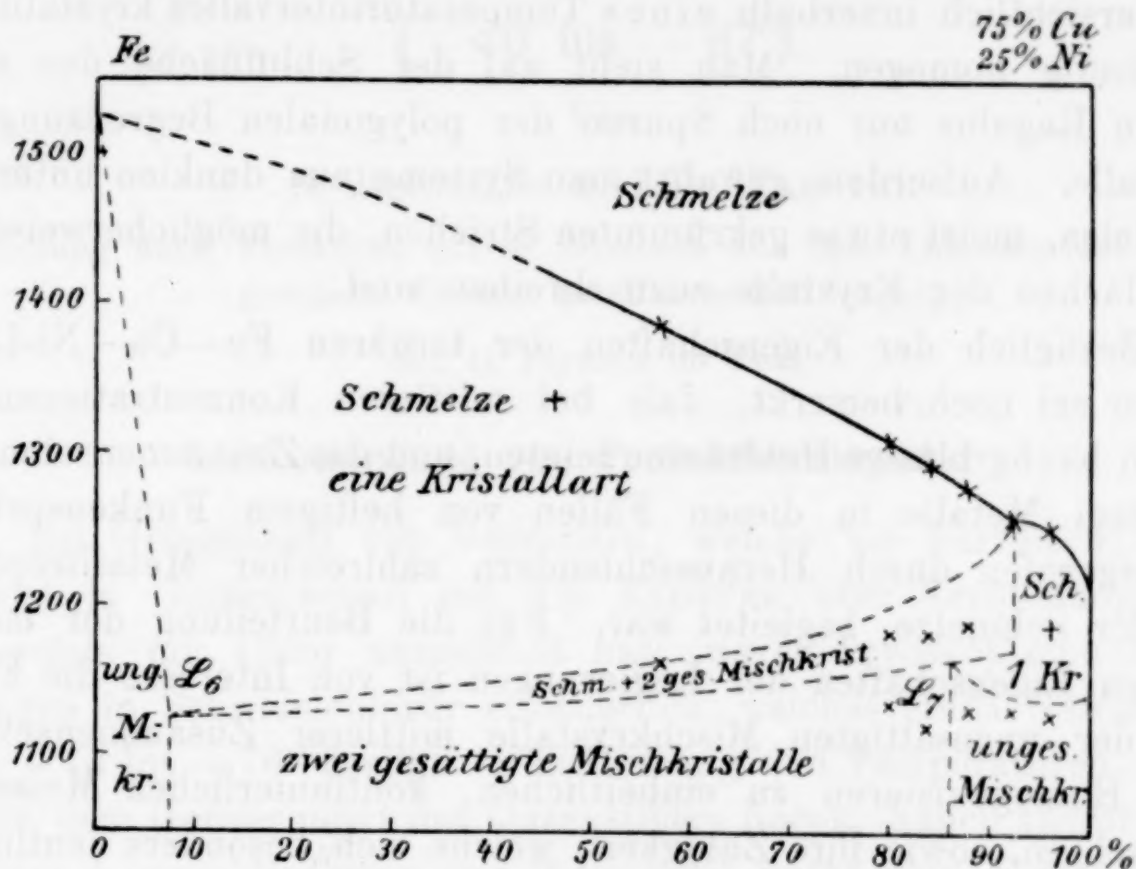


Fig. 6.

ungenügend einstellt. Dadurch werden die thermischen Effekte auf den Abkühlungskurven undeutlich und treten bei anderen als dem Gleichgewicht entsprechenden Temperaturen auf. Aus demselben Grunde gelang es auch nicht, durch Homogenisieren der Reguli die Lage der Mischungsgrenze sicher zu bestimmen.

Nach dem Exponieren des Regulus Nr. 14 mit 16% Fe war die Begrenzung der primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristalle *am* gerade so scharf wie vorher, und ihr Mengenverhältnis zu dem die Grundmasse bildenden gesättigten Mischkristall aus der Reihe *bm* hatte sich nicht merklich verändert (vgl. Fig. 7, Taf. I); die Konzentration der Legierung liegt also sicher noch innerhalb der Mischungslücke, dagegen hatte das Exponieren des Regulus Nr. 15 mit 12% Fe eine beträchtliche Homogenisierung zur Folge. In Fig. 8, Taf. I, welche sich auf diese Konzentration bezieht, bemerkt man deutlich einen kontinuierlichen Übergang der primär ausgeschiedenen Krystalle in die Grundmasse. Es ist daher angenommen, daß diese Konzentration bereits außerhalb der Mischungslücke liegt,

deren Grenze auf diesem Schnitt also zwischen 16 und 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bei rund 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fe liegen muß. Die primär ausgeschiedenen Krystalle in den Reguli Nr. 15 (12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fe) und 16 (8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fe) verschwinden indessen selbst bei 3stündigem Exponieren nicht vollständig. Dagegen wurde die Legierung Nr. 17 (mit 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fe), welche, wie aus der Schnittfigur ersichtlich innerhalb eines Temperaturintervalles krystallisiert, vollständig homogen. Man sieht auf der Schlifffläche des exponierten Regulus nur noch Spuren der polygonalen Begrenzung der Krystalle. Außerdem gewahrt man Systeme aus dunklen unter sich parallelen, meist etwas gekrümmten Strichen, die möglicherweise den Gleitflächen der Krystalle zuzuschreiben sind.

Bezüglich der Eigenschaften der ternären Fe—Cu—Ni-Legierungen sei noch bemerkt, daß bei mittleren Konzentrationen die Reguli häufig blasige Hohlräume zeigten, und das Zusammenschmelzen der drei Metalle in diesen Fällen von heftigem Funkensprühen, hervorgerufen durch Herausschleudern zahlreicher Metalltröpfchen aus der Schmelze, begleitet war. Für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der Legierungen ist von Interesse die Fähigkeit der ungesättigten Mischkrystalle mittlerer Zusammensetzung, beim Homogenisieren zu einheitlichen, kontinuierlichen Massen zu verwachsen, sowie ihre Zähigkeit, welche sich besonders deutlich an denjenigen Stellen der Schliffflächen zeigt, die noch Spuren grober Feilstriche tragen. Man sieht hier nach dem Abpolieren der Feilstriche die parallel gelagerten Krystalle in ihrer Längsachse unter stumpfen bis spitzen Winkeln ausgebogen, ohne zu zerreißen oder zu brechen.

Alle dargestellten Legierungen waren bei Zimmertemperatur stark magnetisch. Der Verlust des Magnetismus beim Erhitzen, bzw. seine Wiederkehr beim Abkühlen vollzieht sich nach den mit einer empfindlichen Magnetnadel angestellten Versuchen in Temperaturintervallen, deren Grenzen sich nicht genau bestimmen ließen. Die untere Grenze, bis zu welcher beim Erhitzen der Reguli keine Abnahme des Magnetismus zu bemerken war, liegt bei rund 300°; die obere Grenze, oberhalb deren der Magnetismus völlig verschwunden war, bei rund 700°.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1910.

# Kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen (– 40 bis – 117°).

Von

E. BECKMANN und P. WAENTIG.

(Mitteilung nach Versuchen mit M. NIESCHER aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Mit 11 Figuren im Text.

## I. Anwendung von Pentanthermometern.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche vor kurzem E. BECKMANN<sup>1</sup> in Gemeinschaft mit TH. KLOPPER über Verbindungen des Schwefels mit Chlor ausgeführt hat, waren kryoskopische Bestimmungen in Schwefelchlorür erforderlich, welches einen Gefrierpunkt von – 75 bis – 76° besitzt. Für Messung von Temperaturen, welche unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers liegen, haben zuerst KOHLRAUSCH,<sup>2</sup> sowie HOLBORN und WIEN<sup>3</sup> die unter dem Namen Petroläther bekannten Gemische von Kohlenwasserstoffen zur Thermometerfüllung empfohlen; bei unseren Versuchen kamen die von R. ROTHE angegebenen, mit KAHLBAUMSchem „technischen Pentan“<sup>4</sup> gefüllten Thermometer zur Anwendung.<sup>5</sup> Bei dieser Gelegenheit ergab sich, daß man zwar bei sehr langsamem und sorgfältigem Arbeiten brauchbare Temperaturbestimmungen erhalten kann, daß sich aber eine Sicherheit wie bei Quecksilberthermometern nicht erreichen läßt. Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, adhärieren an der Kapillare und brauchen zum Nachfließen längere Zeit. Mit dem Sinken der Temperatur wird das Präparat dickflüssiger und muß immer vorsichtiger behandelt werden, weil sonst Hängenbleiben von Pentan oder Reißen der Flüssigkeitssäule stattfindet.

<sup>1</sup> E. BECKMANN und KLOPPER, *Zeitschr. phys. Chem.* **65** (1909), 324.

<sup>2</sup> F. KOHLRAUSCH, *Wiedem. Ann.* **60** (1897), 463.

<sup>3</sup> L. HOLBORN und W. WIEN, *Wiedem. Ann.* **59** (1896), 213.

<sup>4</sup> Nach HOLBORN, *Ann. d. Phys.* **6** (1901), 242 ist reines Pentan ungeeignet, weil von etwa – 60° ab fast regelmäßig flockige Abscheidungen auftreten.

<sup>5</sup> Vgl. R. ROTHE, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **22** (1902), 192; **24** (1904), 47.  
— F. R. HOFFMANN und R. ROTHE, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **27** (1907), 265.

Ein Satz von Handelsthermometern, deren Füllung völlig klar war, zeigte während des Abkühlens Opalisierungen oder Trübungen, die zwischen  $0^{\circ}$  und  $-60^{\circ}$  auftraten. Andere Thermometer gaben Trübungen erst bei tieferen Temperaturen; alle wurden aber trübe bei  $-125$  bis  $-130^{\circ}$ . Die Trübungen dürften vielleicht teilweise auf Wassergehalt des Pentans zurückzuführen sein, zum Teil aber, dem Aussehen nach, auf flockige Ausscheidungen von festen Kohlenwasserstoffen.

Ein großer Nachteil für diese Thermometer liegt in dem niedrigen Siedepunkt ( $+25$  bis  $33^{\circ}$ ) des Pentans, der ein Evakuieren unmöglich macht.

Als Einschlußgas wird wohl gewöhnlich Stickstoff verwendet werden, ein geringer Sauerstoffgehalt desselben könnte aber auch in ein völlig entwässertes Präparat durch nachträgliche Oxydation von Wasserstoff des Pentans leicht geringe Mengen Wasser bringen. Der Gasgehalt des Thermometers führt auch noch zu anderen Unzuverlässigkeiten. Bei der Ausdehnung des Pentans wird das Gas komprimiert und in entsprechend erhöhtem Maße gelöst; beim Abkühlen findet das Umgekehrte statt. Andererseits würde Gas unter gleichbleibendem Druck in der Wärme weniger löslich sein als in der Kälte. Gas und Flüssigkeit müssen sich bei Temperaturänderungen stets in ein neues Gleichgewicht setzen. Zur Komplikation der Erscheinungen trägt auch noch bei, daß zu kryoskopischen Versuchen zweckmäßig Einschlußthermometer mit langem Hals verwendet werden, die nur bis kurz über das Thermometergefäß in die Versuchsflüssigkeit eintauchen, während der Hals mit der abgekühlten Luft des Gefrierrohrs, der Skalenteil aber mit der Zimmerluft in Berührung ist. Der Gasgehalt der Thermometer bringt offenbar die merkwürdige Erscheinung zuwege, daß bisweilen nach längerem Abkühlen im Thermometergefäß eine oder mehrere Gasbläschen auftreten, die beim Überführen in die Kapillare sich nicht kondensieren. Eine solche Gasblase kann auf der gewöhnlich in  $\frac{1}{10}$  Grade geteilten Skala den Raum von  $\frac{1}{2}$  bis mehreren Graden einnehmen und macht natürlich den ganzen Versuch unbrauchbar.

In der Anmerkung zu einer Arbeit über die Chloride des Schwefels erwähnen O. RUFF und G. FISCHER<sup>1</sup> „ein Petrolätherthermometer, dessen Inhalt beliebig geändert werden konnte und welches bei Verwendung größerer Substanzmengen erlaubte, selbst

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 421.

noch bei  $-180^{\circ}$  Temperaturdifferenzen bis auf  $\frac{1}{100}$  Grad genau zu bestimmen“. Alle Versuche, nach dem Prinzip der BECKMANNschen Quecksilberthermometer<sup>1</sup> mit variabler Füllung Pentanthermometer von ähnlicher Genauigkeit herzustellen, sind erfolglos geblieben. Die Veränderlichkeit der Ausdehnung des Pentans mit der Temperatur würde auch die Unbequemlichkeit einer viel größeren Änderung des Gradteilung beim Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen mit sich bringen, als dies beim Quecksilber der Fall ist.

Die hier benutzten Thermometer besitzen konstante Füllung und die in Fig. 1 wiedergegebene Form. Die Skala des einzelnen Gefäßes umfaßt  $20-30^{\circ}$  und ist deshalb der Temperaturbereich von  $0-200^{\circ}$  auf 8 Instrumente verteilt. Zur Kontrolle können auf jedem Instrument auch die Temperaturen von  $+1^{\circ}$  bis  $-1^{\circ}$  abgelesen werden. Die Skala genauer als in  $\frac{1}{10}$ -Grad einzuteilen, dürfte zwecklos sein. Eine große Genauigkeit ist aber bei kryoskopischen Bestimmungen in tiefen Temperaturen vielfach deshalb besonders erwünscht, weil mit der Temperatur Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit geringer werden und man auf geringere Depressionen angewiesen ist.

Zur Illustrierung des Gesagten mögen bei einer mäßig tiefen Temperatur ( $-61^{\circ}$ ) einige Gefrierpunktsbestimmungen von Chloroform vermittelt Pentanthermometer angeführt werden. Nach langsamem Abkühlen des Gefrierrohres wurde das Chloroform in konstant gehaltenem Kühlbade zum Gefrieren gebracht und die Einstellung der Gefriertemperatur abgewartet. Die Temperaturablesungen waren die folgenden:



Fig. 1. Pentanthermometer für kryoskopische und ebullioskopische Zwecke.  
( $\frac{1}{4}$  wirkl. GröÙe.)

Das Ausfrieren begann bei:	Der Meniskus stellte sich ein bei:
1. $-61.60$	$-60.95$
2. $-62.15$	$-61.01$
3. $-61.80$	$-60.72$
4. $-61.50$	$-60.70$

Eine Wiederholung nach längerem Belassen im Kühlbad gab nicht unerheblich veränderte Einstellungen:

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 2 (1888), 644; 15 (1894), 672; 21 (1896), 252; 51 (1905), 329.

Das Ausfrieren begann bei:      Der Meniskus stellte sich ein bei:

5.	— 60.45	— 59.68
6.	— 60.00	— 59.55

Das Auftreten einer größeren Gasblase im Thermometergefäß nötigte zur Überführung derselben in den Gasraum des Thermometers durch Erwärmen. Die nach vorsichtigem Abkühlen nunmehr erhaltenen Einstellungen waren folgende:

7.	— 61.70	— 60.93
8.	— 62.00	— 61.12
9.	— 61.70	— 60.90
10.	— 61.70	— 60.85

Um kryoskopische Depressionen mit einer Genauigkeit von etwa 2—3 Centigraden zu erhalten, ist auch bei klarbleibendem Pentan Geduld, Übung und peinliches Konstanthalten der äußeren Bedingungen erforderlich. Dafs unter diesen Umständen, besonders wenn auch die Kapillare vom Kühlbad umgeben ist, die Genauigkeit absoluter Temperatureinstellung von  $\pm 0.02^{\circ}$  zu erreichen ist, wie ROTHE<sup>1</sup> angibt, soll nicht bezweifelt werden.

## II. Übergang zum Widerstandsthermometer.

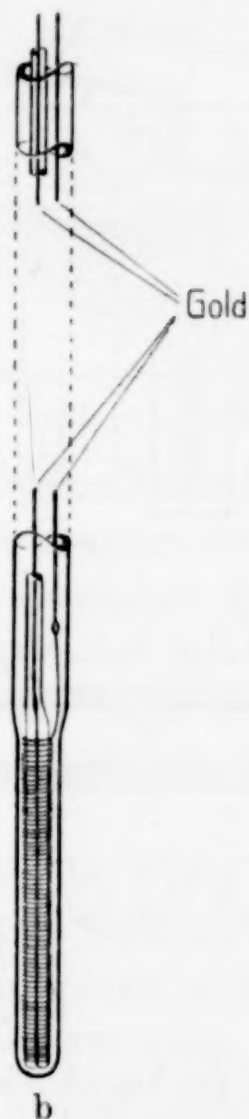
Am besten haben sich für kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen Platinwiderstandsthermometer bewährt. In Fig. 2 a u. b ist ein solches abgebildet, wie es von der Firma W. C. Heraeus-Hanau a. M. auf Anregung der Physikalisch-technischen Reichsanstalt im Verein mit Dr. E. HAAGN konstruiert worden ist. Der Widerstand aus reinem Platindraht wird auf ein Stäbchen von Quarzglas in Spiralen aufgewickelt. Alsdann wird das Stäbchen mit einem darübergeschobenen Quarzglasröhrchen verschmolzen, welches das spätere Thermometergefäß bildet. Dadurch kommt der Widerstandsdraht in Quarzglas eingebettet, nahe an die Oberfläche. Der Platinwiderstand steht in Verbindung mit Zuleitungsdrähten aus Gold oder Silber, die durch eine Quarzkapillare isoliert, in einem dickeren Quarzglasrohr bis zu den Klemmen hochgeführt werden. Die Länge des Thermometers beträgt 35 cm bei einem Durchmesser von 4 mm. Das Quarzstäbchen mit Platindrahtwicklung war 4 cm lang. Später haben wir das Thermometer, um es weniger zerbrech-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 24 (1904), 51.

lich zu machen und um neben demselben im Gefrierrohr noch für andere Thermometer Platz zu haben, mit größerem Durchmesser, sowie mit leichterem und schmalere Klemmschraubenkopf herstellen lassen. Für niedrige Temperaturen kann statt des Quarzes durchweg auch Jenaer Glas verwendet werden.<sup>1</sup> Diese veränderte Form ist in Fig. 3



a



b

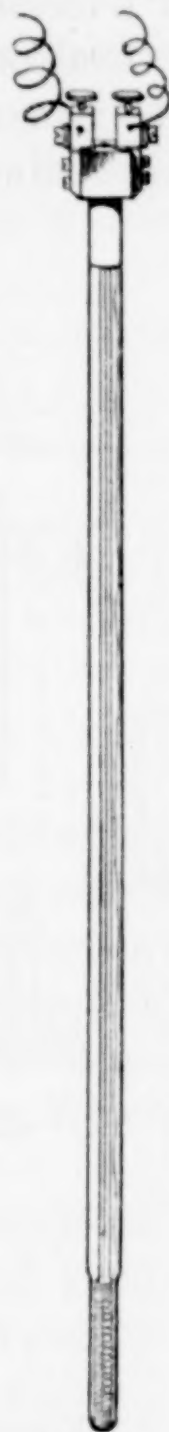


Fig. 3.

Fig. 2. Platinwiderstandsthermometer nach Heräus-Haagn. D.R.P. 186021. (a  $\frac{1}{4}$  wirkl. Gröfse; b  $\frac{4}{3}$  wirkl. Gröfse, unterer Teil.)

Platinthermometer, n. eig. Angaben modifiz. f. kryoskop. Vers. ( $\frac{1}{4}$  wirkl. Gr.)

<sup>1</sup> Die Firma W. C. Heraeus, welcher wir Mitte Mai 1909 von den bezüglichen Versuchen Mitteilung machten, verständigte uns am 17. Mai 1909 von der Anmeldung eines Patentes für Widerstandsthermometer aus Glas. Während nach diesem inzwischen veröffentlichten Patent 217211 vom 10. Dez. 1908 (ausgegeben am 20. Dez. 1909), das direkte Aufschmelzen von Platindraht auf einen Glaskörper nicht gelang und schwerer schmelzbares Metall als Unterlage genommen werden mußte, wurde von uns die Jenaer Glassorte Nr. 397 III als Unterlage ohne Hinzunahme eines anderen feuerbeständigeren Materials verwendet. Die hiesige Firma Rob. Goetze, welche die Versuchsmodelle angefertigt hat, gedenkt im Einvernehmen mit der Firma W. C. Heraeus diese Ausführungsform in den Handel zu bringen.

wiedergegeben. Der Widerstand dieses unseres Versuchsthermometers betrug bei  $0^{\circ}$  genau 25.3 Ohm. Wie bemerkt werden mag, sind Widerstandsthermometer eigener Ausführung zu kryoskopischen und ebullioskopischen Zwecken bereits von NOYES und ABBOT,<sup>1</sup> H. F. BARNES, ARCHIBALD und MC. INTOSH,<sup>2</sup> STEELE, MC. INTOSH und ARCHIBALD,<sup>3</sup> sowie von STERN<sup>4</sup> verwendet worden.

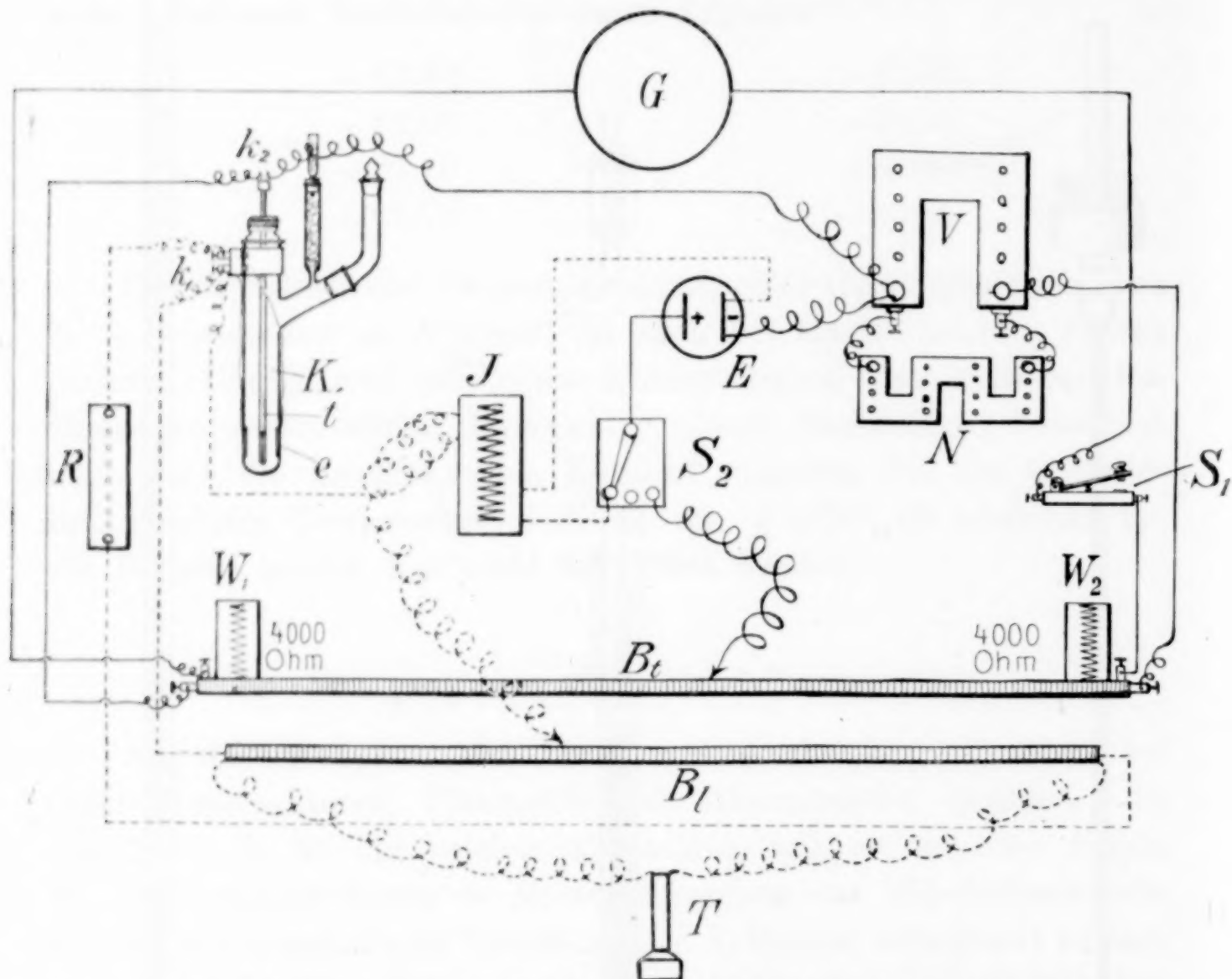


Fig. 4. Versuchsanordnung für kryoskopische Versuche mit Platinthermometer und für Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit. ( $1/12$  wirkl. Gröfse.)

WHEATSTONESche Brücke. Die Temperaturbestimmung geschah bei allen Versuchen, wo nichts anderes erwähnt ist, mittelst WHEATSTONEScher Brücke und eines Spiegelgalvanometers nach DEPRED'ARSONVAL mit objektiver Ablesung. In Fig. 4 ist die Versuchsanordnung wiedergegeben. In derselben bedeuten  $K$  das Gefrierrohr,  $V$ ,  $N$  die Vergleichswiderstände,  $E$  den als Stromquelle dienenden

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 23 (1897), 65.

<sup>2</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905), 47.

<sup>3</sup> Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 154.

<sup>4</sup> Zeitschr. phys. Chem. 65 (1909), 667.

Akkumulator,  $B$ , die Meßbrücke,  $G$  das Galvanometer,  $S_2$  einen Umschalter.

Bezüglich der punktierten Leitungen sei hier nur erwähnt, daß sie mit ihren Apparaten für die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens bestimmt sind.

Die von der Firma F. Köhler-Leipzig gelieferte Brücke war mit einem Platindraht von 1 m Länge und 13.3 Ohm Widerstand

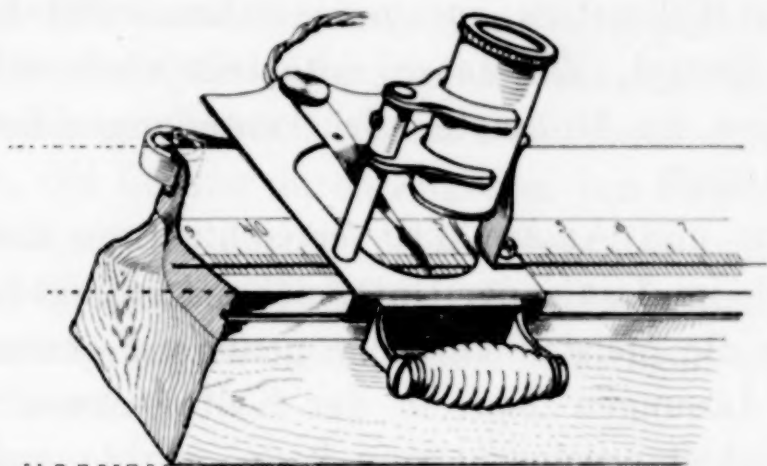


Fig. 5. Schleifkontakt. ( $\frac{1}{5}$  wirkl. Gröfse.)

bespannt. Der mit Lupe versehene Schleifkontakt, welcher genaues Ablesen gestattet und sich gut bewährt hat, ist in Fig. 5 abgebildet.

Rheostaten. Um die Genauigkeit der Brückenablesungen zu steigern, wurden dem Meßdraht rechts und links Widerstände  $W_1, W_2$  von je 4000 Ohm vorgeschaltet. Jeder derselben bestand aus zwei Spulen, welche mit Manganindraht von je 2000 Ohm Widerstand bifilar umwickelt waren.

Durch Klemmen, welche in der Figur nicht wiedergegeben sind, war es möglich die Brücke ohne Ballastwiderstand, mit 2000 oder 4000 Ohm zu verwenden. Die später mitzuteilenden Versuche sind mit dem vollen Ballast von je 4000 Ohm ausgeführt worden. Um den Vergleichswiderstand in kleinen Beträgen ändern zu können, was nach dem weiter unten Mitgeteilten notwendig ist, wurde dem Rheostat  $V$ , der insgesamt 100 Ohm besitzen soll und um Beträge von 1 Ohm regulierbar sein muß, ein zweiter Rheostat  $N$  mit mehreren tausend Ohm betragendem, regulierbaren Widerstand parallel geschaltet.

Galvanometer. Das Spiegelgalvanometer nach DEPREZ-D'ARSONVAL mit objektiver Ablesung war von der Firma Siemens und Halske<sup>1</sup> geliefert, erforderte feste Aufstellung und beim Ablesen teilweise Verdunkelung des Zimmers. Zur Vereinfachung versuchten

<sup>1</sup> Von den 4 in den Handel gebrachten Typen wurde diejenige mit geringster Empfindlichkeit und schnellster Einstellung verwendet.

wir statt desselben als Nullinstrument das Telephon zu benutzen, unter Verwendung des Wechselstromes des üblichen kleinen Induktatoriums mit Mückenton. Indessen ergab sich, daß bei Anwendung der hohen Ballastwiderstände von 4000 Ohm die Tonabnahme fast über die ganze Brücke ausgedehnt war und daher das Minimum sich nicht mit genügender Genauigkeit ablesen liefs. Erst bei Verringerung dieser Widerstände auf je 200 Ohm liefs sich das Minimum innerhalb eines Millimeters zusammenziehen. Bei kryoskopischen Versuchen mit Benzol, die unten mitgeteilt sind, entsprach unter diesen Umständen ein Millimeter Brückenteilung einer Temperaturdifferenz von  $0.034^{\circ}$ .

MC. INTOSH und ARCHIBALD<sup>1</sup> erreichten die Genauigkeit von  $0.03^{\circ}$ . Wie sich im Laufe der Untersuchung gezeigt hat, wäre diese Genauigkeit für die meisten Versuche genügend gewesen. Da aber für verdünnte Lösungen bzw. in der Kälte schwer lösliche Stoffe gröfsere Genauigkeit erwünscht sein kann, wurde auf Verfeinerung der Methode hingearbeitet.

Das Galvanometer gestattet nach einiger Übung die obige Genauigkeit auf das 10—20fache zu steigern.

#### Ausführung der Messungen.

Nachfolgend sei die Ausführung der Messungen etwas genauer beschrieben.

Im Gefrierrohr *K*, Fig. 4, wird das Lösungsmittel, nach Art kryoskopischer Versuche, zum beginnenden Gefrieren gebracht.

Den Rheostat *V* stöpselt man zunächst auf den Widerstand, welchen das Platinthermometer bei der Versuchstemperatur ungefähr besitzen mufs (vgl. S. 26). Nun wird unter Verschiebung des Schleifkontakts bei Zuhilfenahme der Stöpselung des Nebenschlufsrheostaten *N* versucht, im Galvanometerzweig Stromlosigkeit herzustellen. Bei Niederdrücken des Tasters *S*<sub>1</sub> bleibt dann die Galvanometer-Lichtmarke in der Ruhelage, die sie ohne Strom einnimmt, der sogen. „Nulllage“. Eine kleine Verschiebung auf der Brücke nach rechts oder links bringt eine Bewegung der Galvanometermarke im einen oder entgegengesetzten Sinne hervor. Mit Rücksicht auf bequemes Subtrahieren der Brückenablesungen wird zweckmäfsig die Anordnung der Widerstände so gewählt, daß für Depressionen der Temperatur zur Herstellung der „Nulllage“ der Schleifkontakt nach links verschoben werden mufs. Bringt man dann durch geeignete Stöpselung des Nebenschlufsrheo-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 162.

staten für die „Nullage“ den Schleifkontakt möglichst weit nach rechts, so steht der ganze Ablesungsbereich der Brücke für die Gefrierversuchsserie zur Verfügung.

Durch wiederholtes Auftauen und Gefrieren des Lösungsmittels ermittelt man zunächst innerhalb eines Millimeters die Brückenstellung für die „Nullage“ beim Gefrierpunkt. Ob dieser konstant bleibt, kann durch zeitweises Niederdrücken des Tasters  $S_1$  oder evtl. bei dauern-dem Schließen des Stroms durch einen dem Taster parallel geschalteten, in der Figur fehlenden Quecksilberkontakt, aus der Ruhe der Galvanometermarke geschlossen werden. Sodann wird, nach event. Öffnung des Dauerkontaktes, die Lösung durch Zugeben von Substanz hergestellt und die Gefriertemperatur durch Verschiebung des Schleifkontakts bis zur Wiederherstellung der „Nullage“ des Galvanometers ermittelt.

Durch Hinzufügung weiterer Substanzmengen erhält man die übliche „Versuchsserie“.

Die Gefrierpunktserniedrigung  $D$  ergibt sich in Temperaturgraden, wenn man die Millimeterverschiebungen des Schleifkontaktes auf der Meßbrücke mit dem Gradwert eines Brückenmillimeters multipliziert, also ist  $D = x \cdot \Delta t$ .

#### Berechnung des Gradwertes von 1 mm Meßbrücke bei Anwendung des Galvanometers.

Nach dem Schema der WHEATSTONESchen Brücke (Fig. 6), worin bedeuten:

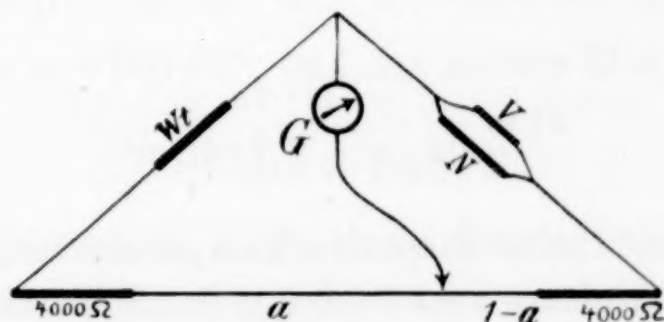


Fig. 6. Schematische Darstellung der WHEATSTONESchen Brücke.

$W_t$  Widerstand des Thermometers,

$V, N = \Omega$  der Vergleichswiderstand,

$a$  bzw.  $1-a$  die Brückenteile in Millimeter

besteht für den Fall, daß im Galvanometerzweig Stromlosigkeit herrscht, die Beziehung  $W_t = \Omega \frac{a}{1-a}$ . Der Vergleichswiderstand  $\Omega$  setzt sich zusammen aus dem Hauptwiderstand  $V$  und dem parallel geschalteten Widerstand  $N$ , woraus sich berechnet

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{V} + \frac{1}{N} \quad \text{oder} \quad \Omega = \frac{V \cdot N}{V + N} \quad (1)$$

Die mit einer geringen Widerstandsänderung des Thermometers verbundene notwendige Verschiebung des Schleifkontaktes  $da$  entspricht der Gleichung

$$\frac{dW_t}{da} = \frac{\Omega}{(1-a)^2} \quad (2)$$

Für die Beziehung der Änderungen von Brückenverschiebung  $da$  und Temperatur  $dt$  kann man unter Einführung von  $dW_t$  setzen:

$$\frac{da}{dt} = \frac{dW_t}{dt} \cdot \frac{da}{dW_t} \quad (3)$$

Nun ist der Widerstand des Thermometers  $W_t$  nach HOLBORN<sup>1</sup>

$$W_t = W_o (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

worin  $\alpha = 0.003966$   $\beta = -0.000000582$ .  
mithin:

$$\frac{dW_t}{dt} = W_o (\alpha + 2\beta t). \quad (4)$$

Werden in die Gleichung (3) die Werte von (4) und (2) eingesetzt, so ergibt sich also

$$\frac{da}{dt} = \frac{W_o (\alpha + 2\beta t) (1-a)^2}{\Omega} \quad (5)$$

mithin:

$$dt = \frac{\Omega \cdot da}{W_o (\alpha + 2\beta t) (1-a)^2}.$$

Dieser Ausdruck wird also diejenige Temperaturänderung darstellen, welche einer sehr kleinen Verschiebung des Schleifkontaktes auf der Brücke,  $da$ , entspricht. In der Brücke hat als Ergebnis der Eichung der Draht einen Widerstand von 13.3 Ohm. Dazu kommen als Vorschaltwiderstände  $2 \times 4000$  Ohm. Der Brückenteil  $a$  kann danach schwanken zwischen  $\frac{4000}{8013.3}$  und  $\frac{4013.3}{8013.3}$

$$\begin{aligned} \text{oder} \quad a &= 0.4992 \text{ bis } 0.5009 \\ 1-a &= 0.5009 \quad „ \quad 0.4992 \\ (1-a)^2 &= 0.2509 \quad „ \quad 0.2493. \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Ann. d. Phys. 6 (1901), 242.

Da auf der Meßbrücke 1000 mm einem Widerstand von 13.3 Ohm entsprechen, so ist  $1 \text{ mm} = 0.0133 \text{ Ohm}$ .

Eine Verschiebung des Schleifkontaktes um einen Millimeter am einen Ende der Brücke ändert also den Wert von  $a$  um die kleine GröÙe  $\Delta a = \frac{0.0133}{80133}$ . Setzt man nun die einer solchen Verschiebung des Meßdrahtkontaktes entsprechende Temperaturänderung des Widerstandsthermometers gleich  $\Delta t$ , so kann man angenähert setzen

$$\frac{\Delta t}{\Delta a} = \frac{dt}{da}$$

und es ergibt sich daraus nach Gleichung (5) der Temperatur-Gradwert von 1 mm der Brücke für die Extreme des Meßdrahtes

$$\Delta t = \frac{\Delta a \cdot \Omega}{W_0 (\alpha + 2\beta t) (1-a)^2}, \quad (6)$$

wenn für  $(1-a)^2$  einmal 0.2509, das andere Mal 0.2493 eingesetzt werden.

Nimmt man an, es sei bei der Temperatur des gefrierenden Benzols operiert worden, wo sich der erforderliche Vergleichswiderstand  $\Omega = 25.31 \text{ Ohm}$  ergeben habe, so sind nach Obigen folgende Zahlenwerte einzusetzen:

$$\Delta t = \frac{\frac{0.0133}{8013.3} \cdot 25.31}{25 [(0.003966 + 2(-0.000000582 \cdot 6)) \cdot 0.2509]}$$

folglich ist  $1 \text{ mm} = 0.00169^\circ$ , und das andere Mal, wo  $(1-a)^2 = 0.2493$  eingesetzt wird

$$1 \text{ mm} = 0.0017^\circ.$$

Man kann hiernach, unter Vernachlässigung der geringen Differenz, den Gradwert für 1 mm Brückenverschiebung praktisch konstant  $= 0.0017^\circ$  setzen, falls sich der Versuch innerhalb des Meßbereiches der Brücke bewegt. Diese GröÙe kann man als den Temperaturgradwert eines Millimeters der Meßbrücke unter den gegebenen Verhältnissen bezeichnen.

Man könnte sogar, ohne die Genauigkeit der Resultate zu gefährden oder eine Korrektur anbringen zu müssen, die Länge der Meßbrücke noch vergrößern, wodurch der Meßbereich für die Versuche eine event. willkommene Erweiterung erfahren würde.

Bei Anwendung der großen Ballastwiderstände und des Galvanometers war die Einstellung noch innerhalb 1 mm möglich, die

Empfindlichkeit hat sich demnach gegenüber den Messungen mit dem Telefon pro Millimeter Brückenverschiebung von  $0.034^\circ$  auf  $0.0017^\circ$ , d. h. um das zwanzigfache steigern lassen.

Zur Prüfung dieses Gradwertes wurden kryoskopische Versuche mit Benzol ausgeführt, bei welchen im Gefrierrohr sich gleichzeitig das Widerstandsthermometer und ein BECKMANNthermometer befand. Das Ergebnis war eine völlige Bestätigung für den durch Rechnung ermittelten Gradwert des Widerstandsthermometers. Selbstverständlich kann man in der Praxis die Eichung des Widerstandsthermometers für jedes Lösungsmittel auch durch kryoskopische Versuche mit gelösten Substanzen von normalem Wirkungswert vornehmen.

In den unten folgenden Versuchen, welche erst eine gesicherte Grundlage schaffen sollen, ist für jedes Lösungsmittel der Gradwert des Widerstandsthermometers nach obiger Formel berechnet worden.

#### Veränderung des Gradwertes des Platinthermometers mit der Temperatur.

Wie aus der obigen Formel (6) für die Berechnung von  $\Delta t$  hervorgeht, muß der Gradwert mit der GröÙe des Vergleichswiderstandes, welcher dem Widerstand des Thermometers stets annähernd gleich gemacht werden muß, veränderlich sein. Da nun der Widerstand des Platinthermometers mit der Temperatur sinkt, wird auch der Gradwert für die Brückenverschiebung  $\Delta a$  kleiner, d. h. die Empfindlichkeit des Thermometers größer. Hier liegen also die Verhältnisse umgekehrt wie beim Pentanthermometer, bei welchem mit Erniedrigung der Temperatur die Empfindlichkeit abnimmt.

Die bei den späteren Versuchen mitgeteilten Gradwerte des Platinthermometers für verschiedene Gefrierpunkte ergeben sich aus der vorstehenden Formel, wenn für  $(1-a)^2$  0.2500 als Mittelwert aus 0.2509 und 0.2493 gesetzt wird.

Eine Veränderung des Gradwertes findet auch bei Änderung der Zimmertemperatur statt, von welcher natürlich die absolute GröÙe des Vergleichswiderstandes mit abhängt.

Die folgenden Einstellungswerte bei ein und derselben Lösung, welche allerdings bei sehr starken, künstlich hervorgerufenen, atmosphärischen Temperaturschwankungen erhalten wurden, zeigen dies aufs deutlichste.

Zimmertemperatur:	Mefsbrückenteilg. (d. gleich. Depression entsprach.):
+ $23\frac{1}{2}^\circ \text{C}$	101 mm
+ $18\frac{1}{2}^\circ \text{C}$	132 „
+ $5^\circ \text{C}$	158 „

Hiernach ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die Zimmertemperatur während der Dauer einer Versuchsreihe wenigstens annähernd konstant bleibt.

### III. Untersuchungen mit tiefschmelzenden organischen Lösungsmitteln.

Die Anordnung des Gefrierapparates war eine ganz analoge, wie sie bereits früher von E. BECKMANN<sup>1</sup> für kryoskopische Bestimmungen in Schwefelchlorür (Fp.  $-75$  bis  $-76^{\circ}$ ) verwendet worden ist. Das Gefrierrohr trug bei den gegenwärtigen Versuchen nach Fig. 7 in einem Stöpsel das Widerstandsthermometer, *W*, sowie ein Pentanthermometer, *T*; an dem seitlichen offenen Ansatzrohr, welches zur Einführung der Substanz diente, war der Eintritt von Luftfeuchtigkeit durch Phosphor-pentoxyd verhindert (in Fig. 7 fortgelassen). Feste Substanzen wurden als Pastillen, Flüssigkeiten mit der Tropfpipette, *b* (Fig. 7) eingeführt. Ein Luftmantel (fehlt in Fig. 7, vgl. Fig. 10) schützte das Gefriergefäß. Zur Kühlung bis  $-78^{\circ}$  diente ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol, welches sich in einem WEINHOLD-DEWARSchen Gefäß befand.

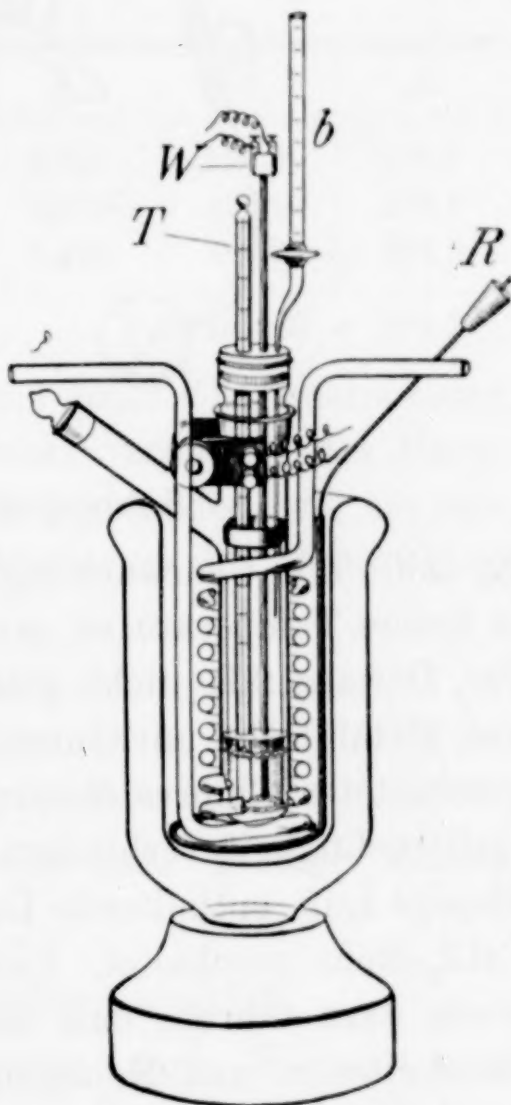


Fig. 7. Kryoskopische Apparat f. tiefe Temperat. ( $\frac{1}{5}$  wirkl. Gröfse.)

Die Kontrolle der Temperatur des Kühlbades geschah mittels Pentanthermometer. Niedrigere Temperaturen, bis  $-135^{\circ}$ , lieferte ein Petrolätherbad, welches nach Fig. 7 oder deutlicher nach Fig. 8 mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Es zeigte sich als vorteilhaft, die flüssige Luft direkt an die tiefste Stelle der Spirale zu führen und dann nach aufwärts ausströmen zu lassen. Durch umgekehrtes Einschalten der Spirale war die Ausnutzung der Luft viel weniger vollkommen; auch eine Doppelkühlschlange mit auf- und abwärtsgehenden Windungen hat sich nicht bewährt. Es ist zweck-

<sup>1</sup> l. c. vgl. S. 17.

mässig, die Spirale in einem besonderen Stativ festzuhalten, weil besonders bei Temperaturen unter  $-110^{\circ}$ , leicht Siedeverzüge eintreten, die durch auftretende Stöße beim Aufstehen der Spirale auf dem Boden des Weinholdzylinders diesen gefährden können. Bei ständigem Durchrühren und zweckmässiger Zuführung des Kühlmittels läßt sich die Temperatur leicht innerhalb  $1^{\circ}$  konstant halten.

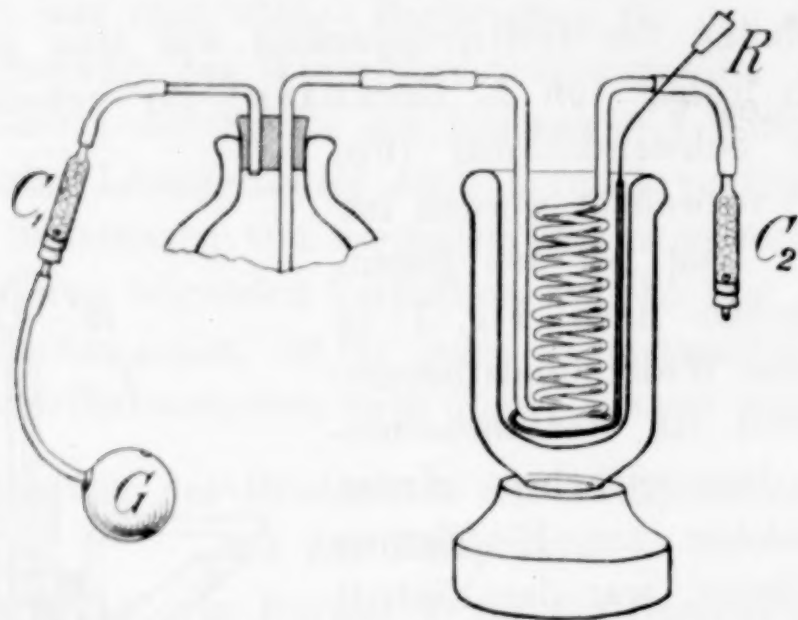


Fig. 8. Kühlung mit flüssiger Luft. ( $\frac{1}{7}$  wirkl. Gröfse.)

Es muß die Überwachung des Kühlbades um so sorgfältiger sein, je tiefere Temperaturen man anwendet. Ein widerstandsfähiger und das Dewargefäß nicht gefährdender Rührer wird durch Überziehen von Metalldraht mit Gummischlauch erhalten. Ein hinter die Spirale geschaltetes Chlorcalciumrohr soll Verstopfen durch Ausfrieren von Luftfeuchtigkeit verhindern. Auch zwischen Gummiball und das die flüssige Luft enthaltende Dewargefäß wird zweckmässig ein längeres  $\text{CaCl}_2$ -Rohr geschaltet. Unterlassung dieser Vorsichtsmaßregel kann leicht dazu führen, daß sich das Leitungsrohr verstopft, was dann, für Auftauen und Reinigen des Rohres, eine lange Versuchsunterbrechung verlangt. Um keine Verluste an flüssiger Luft zu haben, ist es wesentlich, daß der das Dewargefäß verschließende Gummistopfen dicht schließt. Das erreicht man vorteilhaft durch Aufspritzen von Wasser, welches natürlich augenblicklich gefriert und so eine befriedigende Dichtung herbeiführt.

#### A. Versuche in Tetrachlorkohlenstoff. (Schmelzp. $-24.7^{\circ}$ ).<sup>1</sup>

Zur Reinigung des KAHLBAUMSchen Präparats wurde mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu deren Farblosigkeit ausgeschüttelt;

<sup>1</sup> MARGOSCHES, Ahrenssche Sammlung chemischer und chem. techn. Vorträge, Bd. 9, 1904.

darauf folgte Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge und Fraktionieren über Phosphorpentoxyd.

Gelöst Toluol =  $C_6H_5CH_3$  = M.G. 92.

Das Ausfrieren erfolgte ohne starke Unterkühlung. Die Krystallabscheidung war relativ gering.

Gefriertemperatur  $-24^{\circ}$ . Vergleichswiderstand = 22.75 Ohm.  
Temp. des Kühlbads  $-28$  bis  $29^{\circ}$ . 1 mm =  $0.00151^{\circ}$ .

Tabelle 1.<sup>1</sup>

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
33.4	0.0504	0.15	325	0.491	299.3	299.3
33.4	0.0962	0.29	619	0.935	297.9	298.6
33.4	0.1342	0.40	858	1.296	291.9	296.3

Mittel:  $K = 298.1^{\circ}$

Die Konstante  $K = 298$  ist in auffallend guter Übereinstimmung mit den Versuchen von P. WAENTIG,<sup>2</sup> welcher vermittels des BECKMANNschen Quecksilberthermometers  $K = 300$  gefunden hat, ein vortrefflicher Beweis für das sichere Funktionieren des Platinwiderstandsthermometers.

Nach der VAN'T HOFFschen Formel:

$$w = \frac{0.02 T^2}{K}$$

berechnet sich für Tetrachlorkohlenstoff die sehr geringe latente Gramm-Schmelzwärme  $w = 4.17$  cal.

#### B. Versuche in Pyridin. (Schmelzp. $-40^{\circ}$ .)<sup>3</sup>

Reinstes KAHLBAUMSches Pyridin wurde nach WALDEN und CENTNERSZWER<sup>4</sup> zweimal mit Ätzkali mehrere Stunden gekocht, so-

<sup>1</sup> In allen folgenden Tabellen enthält:

- die Rubrik 1 (L) die Gramme Lösungsmittel
- „ „ 2 (g) die Gramme gelöster Substanz
- „ „ 3 (g in 100 L) die Gramme Subst. in 100 g Lösungsmittel
- „ „ 4 (mm) die Erniedrigung in Millimetern
- „ „ 5 (*D*) Erniedrigung in Graden
- „ „ 6 (*K*) Berechnung der Konstanten und Zugrundelegung der einzelnen zugefügten Substanzmengen
- „ „ 7 (*K*<sub>1</sub>) unter Zugrundelegung der Gesamtkonzentration.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 68 (1910), 547.

<sup>3</sup> Nach Angaben des Pentanthermometers.

<sup>4</sup> Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 321.

dann fraktioniert. Nur die Destillate von 115—115.3° fanden Verwendung. Wegen der leichten Veränderlichkeit und hygroskopischen Eigenschaften geschah die Aufbewahrung in dunklen Flaschen im Exsiccator. Wegen der starken Neigung zur Unterkühlung mußte die Krystallisation durch Impfen eingeleitet werden. Dazu dienten mit Pyridin benetzte durchlochte kleine Glasperlen,<sup>1</sup> die aus einem Reagenzglas in ein Glasröhrchen übergefüllt und nach dem Abkühlen auf -70°, wobei das Pyridin erstarrt, durch Verschieben eines Glasstabes in das Gefrierrohr übergeführt wurden (vgl. Fig. 9).



Fig. 9.  
Impfvorrichtung.  
( $\frac{1}{2}$  wirkl. Gr.)

1. Gelöst Kampfer,  $C_{10}H_{16}O$ , M.G. = 152.

Gefriertemper. -40°. Vergleichswiderst. = 20.48 Ohm.  
Temp. des Kühlbads -48°. 1 mm = 0.00136°.

Tabelle 2 (2 Serien).

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$
14	0.1625	1.16	274	0.373	48.8	48.8
14	0.3190	2.28	561	0.763	53.2	50.9
14	0.4710	3.36	852	1.159	55.5	52.4
13.7	0.1473	1.08	251	0.341	48.4	48.4
13.7	0.2805	2.05	496	0.675	50.7	50.1
13.7	0.4585	3.35	875	1.166	57.6	52.9

Mittel:  $K = 50.6$

2. Gelöst Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 3.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$
22	0.1234	0.56	230	0.313	51.4	51.4
22	0.2115	0.96	363	0.494	41.6	47.3
22	0.2996	1.39	516	0.702	47.8	47.4

Mittel:  $K = 48.7$

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich die mittlere Konstante des Pyridins  $K = 49.7^\circ$  und die latente g-Schmelzwärme  $w = 21.8$  cal.

3. Gelöst Jod,  $J_2$ , M.G. = 257.3.

Jod löst sich in Pyridin mit brauner Farbe, dabei bildet sich ein Additionsprodukt aus 1 Mol. Pyridin + 2 Atome Jod, welches durch Wasser abgeschieden werden kann. Natürlich müssen hier,

<sup>1</sup> E. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 44 (1903), 177.

wie bei anderen braunen Lösungen, annähernd die dem Mol.  $J_2$  entsprechenden Konstanten erhalten werden.

Tabelle 4.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
17	0.1030	0.61	95	0.129	54.8	54.8
17	0.1670	0.98	155	0.211	56.0	55.3
17	0.2785	1.64	253	0.347	53.3	54.4
Mittel: <i>K</i> = 54.8						

#### 4. Lösungsversuch von Tannin.

Ein Versuch mit Tannin, welcher unternommen wurde, weil beim Sieden anormale Werte erhalten worden waren, scheiterte an der Unlöslichkeit der Substanz.

#### C. Versuche in Chloroform. (Schmelzp. $-61^\circ$ )<sup>1</sup>

Zu den Versuchen diente Chloroform-Anschütz. Eine beim Abkühlen augenscheinlich infolge Wassergehaltes eintretende Trübung wurde vergeblich durch Destillieren über Phosphorpentoxyd zu beseitigen gesucht. Beim Umgießen und folgenden Abkühlen fand jedenfalls sofort erneute Aufnahme von Feuchtigkeit statt. Schliesslich gelang die Beseitigung des Wassers durch Ausfrieren. Dieses geschah in einem länglichen, unten mit Hahn versehenen Scheidetrichter, in den oberhalb des Hahnes etwas Glaswolle gebracht war. Durch den oberen Stopfen ging ein Chlorcalciumrohr und ein Glasrührer. Zum Abkühlen wurde in einen äusseren angeschmolzenen Mantel Kohlensäure und Alkohol gebracht. Bei  $-60^\circ$  und kräftigem Rühren schieden sich bald Eisflocken aus, und nach dem direkten Abfiltrieren in das Gefrierrohr blieb nun das Präparat während des Versuches völlig klar. Die Unterkühlung und Kristallabscheidung waren gering.

Gefriertemperatur  $-61^\circ$ . Vergleichswiderstand = 18.67 Ohm.  
Temperatur des Kühlbads  $-69^\circ$ . 1 mm = 0.00123°.

#### 1. Gelöst Kampfer, $C_{10}H_{16}O$ , M.G. = 152.

Tabelle 5.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
18.3	0.0780	0.43	103	0.127	45.3	45.3
18.3	0.1577	0.86	222	0.273	51.0	48.2
18.3	0.2247	1.23	315	0.387	47.4	47.9
18.3	0.3052	1.67	428	0.526	51.5	47.9
Mittel: <i>K</i> = 47.3						

<sup>1</sup> Vgl. Versuche Seite 21 mit dem Pentanthermometer.

2. Gelöst Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 6.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$
26.9	0.0882	0.33	130	0.160	44.9	44.9
26.9	0.1762	0.66	279	0.343	51.3	48.1

Mittel:  $K = 46.5$ 3. Gelöst Äther,  $C_2H_5O.C_2H_5$ , M.G. = 74.

Tabelle 7.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$
24	0.0662	0.28	132	0.162	43.4	43.4
24	0.1325	0.55	288	0.354	51.5	47.5
24	0.1987	0.83	435	0.535	48.6	47.8
24	0.2723	1.14	597	0.734	48.0	47.9

Mittel:  $K = 46.7$ 

Nach den ausgeführten Untersuchungen ergibt sich als Mittelwert für die Konstante des Chloroforms  $K = 46.8$ .

Vor einigen Jahren ist Chloroform bereits von STOBBE und MÜLLER<sup>1</sup> kryoskopisch geprüft worden. Sie erhielten vermittle Benzoessäureäthylester als mittlere molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $K = 499$ . Nachdem die Konstante für Tetrachlorkohlenstoff = 299 gefunden worden war, konnte man nicht annehmen, daß dem Chloroform eine höhere Konstante als diesem zukommen sollte.<sup>2</sup>

Während der Drucklegung erfahren wir von Herrn Prof. STOBBE, daß ihm die Unrichtigkeit des Wertes 499 schon bekannt ist und die Zahlenangaben seines Mitarbeiters unzuverlässig gewesen sind.

Die neue Konstante machte eine Wiederholung der Versuche von STOBBE und MÜLLER wünschenswert, durch die sie glaubten, Acetessigester in gefrierendem Chloroform monomolekular gefunden zu haben. Mit Sodalösung entsäuerter und über Chlorcalcium ge-

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **352** (1906), 147.

<sup>2</sup> Eine Nachrechnung der Versuchswerte von STOBBE und MÜLLER ergibt z. T. 100 fach kleinere Konstanten 10.36 (statt 500); 5.26 (statt 496); 5.12 (statt 515); 4.88 (statt 484).

trockneter Acetessigester wurde vor dem Gebrauch im Vakuum destilliert.

4. Gelöst Acetessigester,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , M.G. = 131.

Tabelle 8 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
26.5	0.0625	0.24	84	0.103	57.2	57.2
26.5	0.1856	0.70	242	0.298	54.8	55.7
26.5	0.1846	0.69	245	0.301	56.6	56.6
26.5	0.3271	1.23	415	0.510	51.0	54.1
26.5	0.5128	1.92	660	0.812	56.6	55.0

Die gefundenen Erniedrigungen deuten auf normales Molekulargewicht. Daß die Konstanten etwas hoch ausgefallen sind, was einem zu niedrigen Molekulargewicht gleichkommen würde, dürfte auf eine geringe Verunreinigung mit kleinen Molekülen, wie Wasser, Alkohol usw. zurückzuführen sein.

5. Lösungsversuche von Jod.

Aus einer Lösung von Jod in Chloroform scheidet sich in der Nähe der Gefriertemperatur,  $-61^\circ$ , fast alles Jod ab: die in Lösung verbliebene Menge gab eine Maximaldepression von  $0.003^\circ$ , was einem Gehalt von  $0.0164\%$  Jod entsprechen dürfte.

6. Gelöst wasserfreier Äthylalkohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , M.G. = 46.

Tabelle 9.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
25.5	0.0640	0.25	157	0.193	35.3	35.3
25.5	0.1360	0.53	239	0.294	16.5	25.4
25.5	0.2160	0.85	330	0.406	16.4	22.6
25.5	0.2960	1.16	402	0.494	12.9	19.6

Schon die abnorm kleinen Konstanten zeigen, daß selbst bei verdünnten Lösungen Assoziation von Molekülen eintritt, die mit steigender Konzentration rasch zunimmt.

Die latente Schmelzwärme des Chloroforms ergibt sich aus der Konstante  $K = 46.8^\circ$  zu  $w = 19.2$  cal.

D. Versuche in Äther. (Schmelzp.  $-117^{\circ}$ )<sup>1</sup>

Das verwendete Präparat wurde mehrmals über metallischem Natrium fraktioniert und schliesslich in das Gefrierrohr destilliert. Die Neigung zu starker Unterkühlung ( $6-8^{\circ}$ ) machte Impfen nötig. Dasselbe geschah durch Gefrierenlassen im Reagenzrohr bei Gegenwart von etwa 20 kleinen Glasperlen vermittle flüssiger Luft, Abtauen mit der Hand und Einwerfen in das Gefrierrohr.<sup>2</sup>

Gefriertemperatur  $-117^{\circ}$ . Vergleichswiderstand = 13.58 Ohm.  
Temperatur des Kühlbads  $-128^{\circ}$ .<sup>3</sup> 1 mm =  $0.0007^{\circ}$ .

1. Gelöst Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 10.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
13.25	0.0899	0.68	164	0.115	15.6	15.6
13.25	0.1851	1.40	404	0.283	21.5	18.5
13.25	0.2688	2.03	597	0.418	19.7	18.9

Mittel:  $K = 17.7$ 2. Gelöst wasserfreier Äthylalkohol,  $C_2H_5OH$ , M.G. = 46.

Tabelle 11.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>
13.25	0.176	1.33	750	0.525	18.2	18.2

Als mittlere Konstante ergibt sich aus den Bestimmungen  $K = 17.9^{\circ}$ . Dieselbe ist auffallenderweise niedriger als die ebullioskopische Konstante  $K = 22.1$ , was unseres Wissens bei anderen Stoffen noch nicht beobachtet wurde. Die latente Schmelzwärme berechnet sich  $w = 27.4$  cal.

## IV. Kryoskopische Bestimmungen in den verflüssigten Halogenwasserstoffen und in Schwefelwasserstoff.

Besonders einladend erschien die Prüfung der Methode bei den Halogenwasserstoffsäuren und dem Schwefelwasserstoff, weil hier be-

<sup>1</sup> Nach Angaben des Pentanthermometers.

<sup>2</sup> Vgl. E. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 177 u. **66** (1909), 326.

<sup>3</sup> Die Temperaturen des Kühlbades sind, wie schon erwähnt, vermittle Pentanthermometer gemessen und machen keinen Anspruch auf grössere Genauigkeit.

sondere Schwierigkeiten zu erwarten waren und dieselben von anderer Seite Gegenstand interessanter Forschungen gewesen sind. STEELE, Mc. INTOSH und ARCHIBALD<sup>1</sup> haben diese verflüssigten Substanzen auf ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Lösungsvermögen untersucht, sowie auch zu einigen ebullioskopischen Versuchen verwendet. Auf ihre Angaben wird bei den Einzelversuchen zurückzukommen sein.

Bei den Versuchen wurde mit Jodwasserstoff, welcher den höchsten Schmelzpunkt ( $-51^{\circ}$ ) besitzt, begonnen, sodann folgten Bromwasserstoff (Schmelzp.  $-86^{\circ}$ ) und Chlorwasserstoff (Schmelzp.  $-112^{\circ}$ ).

#### A. Jodwasserstoff.

##### a) Darstellung.

Die Darstellung von Jodwasserstoff wurde zunächst nach BODENSTEIN<sup>2</sup> durch Vereinigung der Komponenten mittels Platinasbest als Katalysator versucht, jedoch konnte die zu 90% angegebene Ausbeute nicht über 60% des angewandten Jods gesteigert werden. Darauf geschah die Herstellung unter Vermittelung von Phosphor. In 100 g Jod wurden in kleinen Stücken 9 g gelber Phosphor eingetragen, der unter Feuererscheinung sofort reagierte. Die Zersetzung der erkalteten Masse mit 13.7 g Wasser unter langsamem Erwärmen geschah in einem Rundkolben von 200 ccm, der durch Schliff mit einem U-Rohr verbunden war. In diesem befanden sich Tonscherben, die einen Überzug von feuchtem roten Phosphor trugen, um die letzten Mengen Jod zurückzuhalten. Die Ausbeute an verflüssigtem Jodwasserstoff betrug durchschnittlich 88%.

Um den Jodwasserstoff bequemer zur Hand zu haben, wurde er nicht sogleich verdichtet, sondern eine konzentrierte wässrige Lösung davon dargestellt, die beim Erwärmen einen Teil fast wasserfrei abgibt.

Läfst man von 100 g Wasser 132.6 g Jodwasserstoff absorbieren, so wird eine konstant bei  $127^{\circ}$  siedende Flüssigkeit erhalten, welche natürlich keinen wasserfreien Jodwasserstoff entwickelt. Beim weiteren Einleiten von Jodwasserstoff werden bei  $0^{\circ}$  noch 124 g davon aufgenommen, die beim Erwärmen wieder ausgetrieben werden können. Bei  $40^{\circ}$ , reichlicher bei  $55^{\circ}$ , wird Gas entwickelt und der

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 154.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 13 (1894), 56.

Siedepunkt steigt schliesslich auf  $127^{\circ}$ . Die gesättigte Jodwasserstofflösung war beinahe farblos, sie ist im Kühlschrank dunkel aufzubewahren. Für kryoskopische Versuche geschieht die Entwicklung des erforderlichen Jodwasserstoffs in dem in Fig. 10 abgebildeten Apparat. Das Gas gelangt durch ein U-Rohr mit Chlorcalcium, ein zweites mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd und ein drittes, welches ein

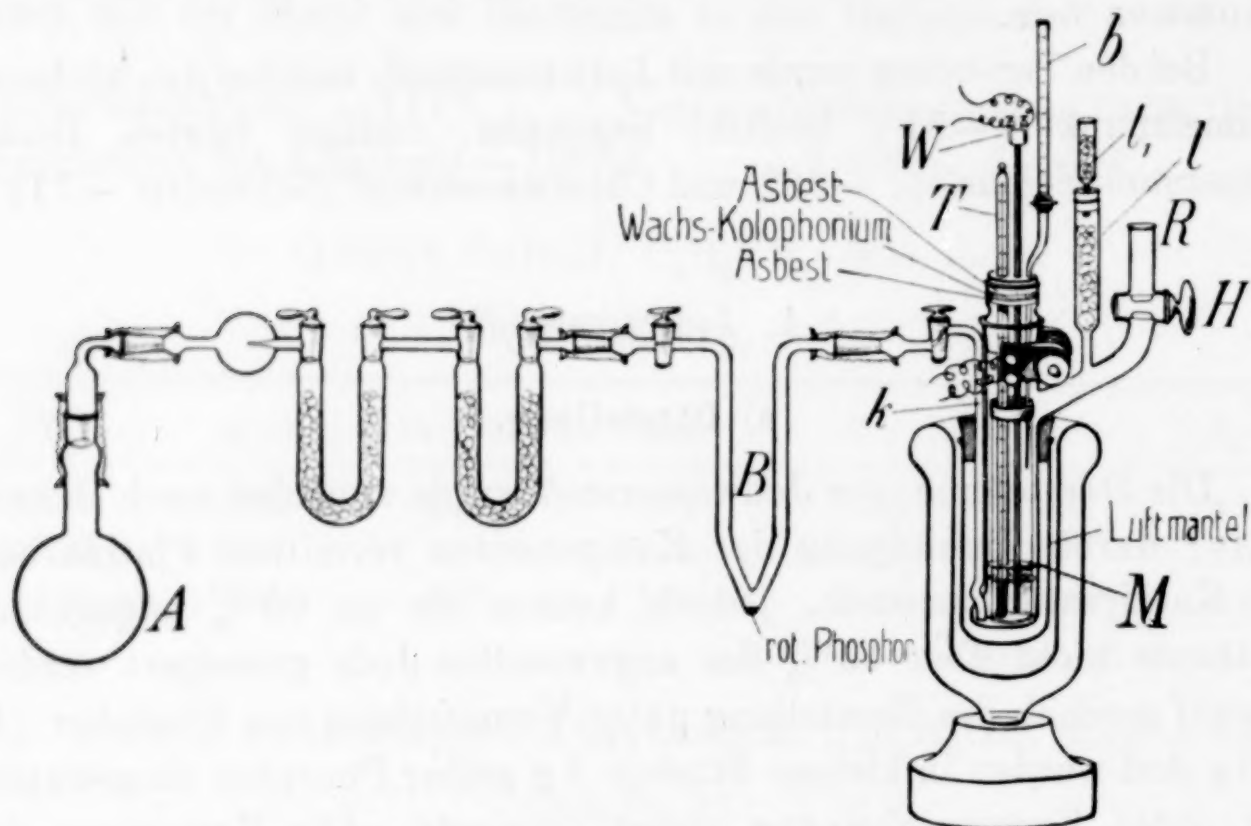


Fig. 10. Beschickung des Gefrierrohrs mit Jodwasserstoff. ( $\frac{1}{9}$  wirkl. Grösse.)

wenig roten Phosphor zur Bindung freien Jods enthält, um von dort aus in das in Kältemischung von Alkohol und Kohlensäure stehende, auf  $-49^{\circ}$  gekühlte Gefriergefäß einzutreten. Dieses mußte die in der Figur wiedergegebene Form erhalten, da ein Einführen des Einleitungsrohres durch den oberen Tubus zu Schwierigkeiten beim Eindichten führte. Wird das Rohr B vor der Entwicklung von Jodwasserstoff auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt, so verdichtet sich alsbald eine kleine Menge Gas, das folgende Gas muß die Flüssigkeit passieren, wodurch nach Mc. INTOSH und STEELE<sup>1</sup> gleichsam eine Reinigung durch Fraktionieren erreicht wird. Der so verflüssigte Jodwasserstoff ist, auch im Dunkeln hergestellt, nie ganz farblos, sondern durch eine ganz geringe Menge Jods schwach violett gefärbt. Auf die überraschende Tatsache, daß Jod in reinem Jodwasserstoff violett gelöst ist, also vermutlich ohne in Bindung zu treten, während in wässriger Jodwasserstoffsäure Jod sich mit

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 131.

brauner Farbe löst, ist vor kurzem schon von P. WAENTIG<sup>1</sup> hingewiesen worden.

Zum Dichten der Schliffe bewährte sich eine Mischung von festem und flüssigem Paraffin besser als Phosphorpentoxyd, das sich sehr bald braun färbte. Die Schliffe, die hier zur Verbindung der einzelnen Glasteile unbedingt erforderlich sind — Kork und Gummi werden außerordentlich heftig angegriffen — wurden bei A und B (Fig. 10) durch Spiralfedern gegeneinander geprefst.

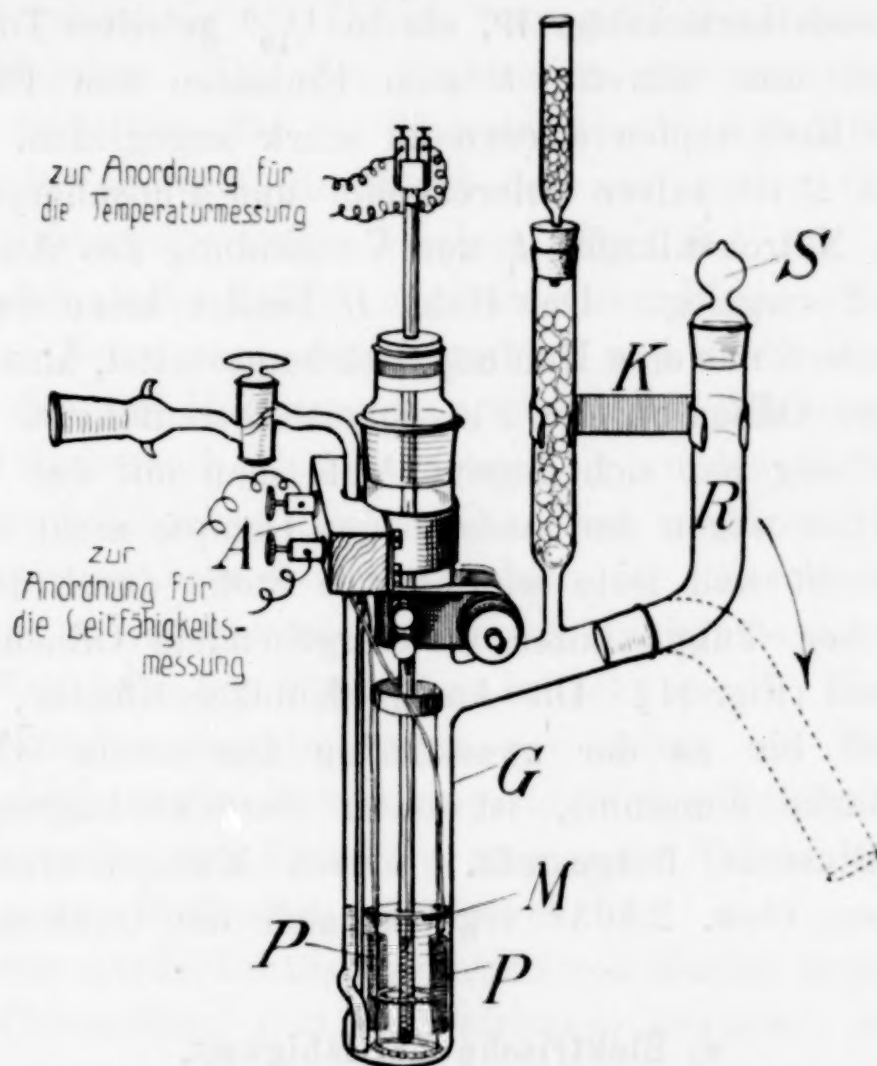


Fig. 11. Gefrierrohr zur Wiedergewinnung des gebrauchten Jodwasserstoffs. ( $\frac{1}{5}$  wirkl. Gröfse.)

Jodwasserstoff zeigt keine Neigung zur Unterkaltung und deshalb ist ein Einimpfen nicht erforderlich. Später wurde zur bequemen Zurückgewinnung des zu den kryoskopischen Versuchen verwendeten Jodwasserstoffs das Rohr *R* des Gefriergefäßes nach Fig. 11 um einen Schliff drehbar gemacht. Nach Beendigung des Versuches wird der Stöpsel *S* entfernt und das nach unten gedrehte Rohr *R* in die wässrige mit Eis-Kochsalzmischung gekühlte Jodwasserstofflösung getaucht, aus der zuvor das Gas gewonnen war. Wird nun

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 68 (1909), 513.

das Gefrierrohr aus dem Kältebad entfernt, so destilliert der Jodwasserstoff vom Siedepunkt  $-36.5^{\circ}$  alsbald lebhaft über, während andererseits die gelöste Substanz zurückbleibt.

#### b) Kryoskopische Versuche.

Das Gefrierrohr (Fig. 10), in welchem Jodwasserstoff bis zu einer angebrachten Marke kondensiert wird, trägt in dem oberen Schliff, mit Asbest und Paraffin oder Wachskolophonum eingedichtet, das Widerstandsthermometer  $W$ , ein in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteiltes Toluolthermometer  $T$  und eine Bürette  $b$  zum Einlassen von Flüssigkeiten. Gummi- und Korkstopfen würden zu stark angegriffen. Dem seitlichen Tubus  $R$  ist außer Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd im Rohr  $l$ , das Natronkalkrohr  $l_1$  zur Vermeidung des Austrittes von Jodwasserstoff vorgelegt. Der Hahn  $H$  besitzt keine durchgehende Bohrung, sondern nur eine Höhlung, welche gestattet, hineingebrachte Pastillen ohne Öffnen in die Flüssigkeit überzuführen. Im Laufe der Untersuchung hat sich gezeigt, daß man mit der Verwehrung des Luftzutrittes wegen der austretenden Dämpfe nicht so ängstlich zu sein braucht und feste wie flüssige Stoffe durch den gewöhnlichen seitlichen Tubus unter vorübergehendem Öffnen eingeführt werden können (Fig. 11). Die Anzahl Kubikzentimeter, welche der Jodwasserstoff bis zu der zweckmäßig aus einem Glasdorn bestehenden Marke einnimmt, ist unter Berücksichtigung der eingetauchten Glasteile festgestellt. Durch Multiplizieren derselben mit dem spez. Gew.  $2.863^1$  ergeben sich die Gramme Lösungsmittel.

#### c) Elektrische Leitfähigkeit.

Da es sich in den Halogenwasserstoffen um Stoffe handelt, die in wässriger Lösung starke Elektrolyte sind, erschien es wünschenswert, den Gefrierapparat so einzurichten, daß an die kryoskopische Bestimmung die Ermittlung der Leitfähigkeit angeschlossen werden könnte.

Dieselbe geschah in der üblichen Weise nach KOHLRAUSCH unter Anwendung von WHEATSTONEScher Brücke und Telephon.

In Fig. 4 (S. 22) wurde bereits auf die betreffenden ergänzenden Anordnungen Rücksicht genommen; die Verbindungsdrähte mit dem Induktorium  $J$ , dem Umschalter  $S_2$  und der Stromquelle  $E$  sind

<sup>1</sup> Intrapoliert nach STEELE und MC. INTOSH, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 141.

punktiert wiedergegeben, ebenso die Verbindungen mit dem Rheostat  $R$ , der Meßbrücke  $B$ , und dem Telephon  $T$ . Die Anordnung ermöglichte, wie man sieht, dieselbe Stromquelle für die thermometrische und Leitfähigkeitsmessung zu verwenden und durch einfaches Umschalten die eine oder andere Messung auszuführen. Das Gefriergefäß läßt sich deutlicher in Fig. 11 erkennen.

Als Elektroden dienten Drahtnetze aus Platin mit 5% Iridiumgehalt von 1 cm Breite und 3 cm Länge.

Der Durchmesser der Drähte betrug 0.1 mm; auf 1 cm kamen etwa 500 Maschen. Um den Elektroden eine unverrückbare Lage zu sichern und Platz für das Thermometer und den Rührer zu behalten, wurden sie auf die Wand des aus Jenaer Geräteglas bestehenden Gefrierrohrs aufgeschmolzen (Fig. 11  $P, P$ ). An die Netze schloßen sich starke Zuführungsdrähte aus Platin an, welche kurz oberhalb der Netze nach außen geführt und durch starke Kupferdrähte mit den auf Hartgummi,  $A$ , montierten Klemmen in Verbindung sind. Außerhalb des Leitungsgefäßes wurden die Drähte durch dünne Gummischläuche isoliert. Die oben erwähnte Marke für das Flüssigkeitsniveau befand sich oberhalb der Einschmelzstellen der Platindrähte, so daß zur Sicherung des Maximums der Leitfähigkeit stets alle Platinteile von Flüssigkeit bedeckt waren. Die Anwendung von Netzelektroden machte wegen der vielen, ein Festsetzen von Substanz erleichternden Ecken eine sorgfältige Reinigung besonders nach der bisweilen zur Erzielung eines guten Tonminimums nötigen Platinierung der Elektroden erforderlich.

Zunächst wurde behufs Oxydation von Resten organischer Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure erwärmt, sodann folgte Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter öfterem Stromwechsel, Behandlung mit Wasserdampf und Trocknen im Luftstrom. Diese Reinigung erfolgte auch nach Beendigung jedes Versuchs, um den gelösten Stoff aus dem Gefrierrohr zu entfernen.

#### **d) Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen.**

Nach Erledigung der Gefrierpunktsbestimmung und Wiederauftauen bis auf wenige Kristalle wird nach dem Schema Fig. 4 (S. 22) der Strom bei Schalter  $S_2$  für die Leitfähigkeit umgeschaltet. Durch Hochziehen des Elektromagneten bei Stromschluß wird der Rührer aus der Flüssigkeit während der Messung entfernt, die selbst im Kältebad vorgenommen wird. Das Tonminimum muß innerhalb eines Millimeters deutlich erkennbar sein, eventuell ist dasselbe

durch Platinieren zu verbessern. Der verfügbare Rheostatwiderstand betrug im Maximum 18200 Ohm.

Die Berechnung der molekularen Leitfähigkeiten ( $\mu$ ) der gelösten Stoffe geschah nach der Formel:

$$\mu = \varphi \cdot K.$$

In derselben bedeutet  $\varphi$  das in Kubikzentimeter ausgedrückte Volumen, worin 1 Mol des Elektrolyten vorhanden ist;  $K$  bezieht sich auf die spezifische Leitfähigkeit von Lösungsmittel + gelöster Substanz. Von dieser würde die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels abzuziehen sein. Indessen konnte von einer Korrektur abgesehen werden, da mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln ein Leitvermögen nur bei Chlorwasserstoff bestimmbar war und sicher weniger als  $0.2 \cdot 10^{-6}$  betrug.

$$\varphi \text{ ergibt sich} = \frac{L}{s} M.$$

( $L$  = ccm Lösungsmittel,  $s$  = g-Subst.,  $M$  = jeweils angegebenes Mol.-Gew.). Der Wert für  $K$  leitet sich aus Messungen in bekannter Weise ab:

$$K = \frac{C}{W}.$$

( $C$  = Kapazität des Gefäßes,  $W$  = Widerstand der Lösung.) Die Kapazität des Gefäßes wurde mit  $1/10$ -norm. Chlorkaliumlösung bei  $20^\circ$  bestimmt.

Da nun bei Stromlosigkeit im Galvanometerzweig  $W = R^{b/a}$  ( $b/a$  = Verhältnis der Brückenteile,  $R$  = Rheostatwiderstand), so ergibt sich:

$$K = \frac{C \cdot a}{R \cdot b},$$

$$\mu = \frac{L \cdot M \cdot C \cdot a}{s \cdot R \cdot b}.$$

Zur Feststellung der kryoskopischen Konstanten wurden zunächst Versuche mit Toluol und Cymol ausgeführt. Diese Stoffe konnten, weil sie Flüssigkeiten sind, bei niedrigen Temperaturen am raschesten in Lösung gebracht werden, und sodann waren, weil nach INTOSH und ARCHIBALD<sup>1</sup> Kohlenwasserstoffe mit Halogen- und Schwefelwasserstoff nichtleitende Lösungen darstellen, am wenigsten Komplikationen zu erwarten.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 153.

Gefriertemperatur  $-51^{\circ}$ .<sup>1</sup> Vergleichswiderstand = 19.92 Ohm.  
 Temperatur des Kühlbads  $-58^{\circ}$ . 1 mm = 0.00131°.

1. Gelöst Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 12 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	$\mu$
54.2	0.0617	0.11	192	0.251	202.6	202.8	} nicht bestimmt
54.2	0.1234	0.23	389	0.510	209.0	205.5	
60.12	0.2320	0.39	585	0.766	182.8	182.8	} Leit- fähigkeit war nicht meßbar
60.12	0.3020	0.50	790	1.035	205.0	189.7	
60.12	0.3620	0.60	931	1.220	170.5	186.0	
60.12	0.4202	0.70	1067	1.398	169.7	183.5	
60.12	0.5445	0.91	1356	1.776	168.0	180.4	

Mittel:  $K = 194.3$

2. Gelöst Cymol,  $C_6H_4CH_3, C_3H_7$ , M.G. = 134.

Tabelle 13.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	$\mu$
60.4	0.0576	0.10	106	0.139	194.0	194.0	} nicht bestimmt
60.4	0.1204	0.20	251	0.329	242.9	220.0	
60.4	0.1780	0.29	357	0.468	193.3	212.0	
60.4	0.2408	0.40	480	0.629	206.7	210.3	

Mittel:  $K = 209.0$

Nach den mitgeteilten Versuchen ergibt sich für die kryoskopische Konstante des Jodwasserstoffs als Mittelwert:  $K = 202.6^{\circ}$ .

Daraus berechnet sich die latente Schmelzwärme  $w = 4.13$  cal. Toluol und Cymol lösten sich in Jodwasserstoff ohne merkliche Reaktion und ohne Änderung der schwachvioletten Färbung des Lösungsmittels.

Da keine Reaktion, Färbung und Leitfähigkeit auftrat und die mit Hilfe des Formelgewichtes berechneten Werte für die molekulare Erniedrigung eine genügende Konstanz zeigen, so halten wir uns für berechtigt, den Mittelwert  $K = 202.6$  als kryoskopische Konstante des Jodwasserstoffs anzunehmen.

<sup>1</sup> Diese Temperaturen wurden zur Berechnung des Gradwertes benutzt. Es sind Mittelwerte aus den Daten der Arbeiten von OLZEWSKI, *Monatsh. f. Chem.* 5, 127 (J. B. 1884). — ESTREICHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1897), 603. — LADENBURG und KRÜGEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 637.

### 3. Lösungsversuch von Jod.

Von STEELE wird Jod als löslich in Jodwasserstoff bezeichnet. In der Tat entstand eine dunkelviolette Flüssigkeit. Indessen erwies sich die gelöste Menge als unzureichend für eine Molekulargewichtsbestimmung. Als Maximaldepression wurde  $0.049^{\circ}$  beobachtet; daraus würde sich die Löslichkeit des Jods in gefrierendem Jodwasserstoff bei Annahme von  $J_2$  zu  $0.0035\%$  ergeben.

### 4. Lösungsversuch von Kampfer.

Beim Eintragen von Kampfer trat weder eine Farbänderung auf, noch konnte eine Erniedrigung beobachtet werden.

### 5. Lösungsversuch von Azeton, $CH_3COCH_3$ , M.G. = 58.

Das Verhalten von Azeton wurde geprüft, weil Mc. INTOSH und ARCHIBALD<sup>1</sup> eine krystallinische Verbindung desselben mit Jodwasserstoff erhielten, der die Formel  $[(CH_3)_2CO]_2HJ$  zugeschrieben wird. Danach war zu erwarten, daß Azeton sich bimolekular ergeben würde. Schon die äußeren Erscheinungen beim Lösen deuteten auf eine Reaktion hin; die schwach violette Färbung des Jodwasserstoffs verwandelte sich auf Zugabe der ersten Menge Alkohol als bald in zitronengelb, um dann wieder violett zu werden. Die anscheinend noch klare Flüssigkeit wurde durch weiteres Azeton braun und trübe und führte schließlich zur Bildung zweier Flüssigkeitsschichten, von denen die untere größere heller, die andere dunkler braun gefärbt war. Eine kryoskopische Bestimmung der nach dem ersten Einwurf anscheinend noch klaren Lösung lieferte eine Konstante von etwa halber Größe, die in Übereinstimmung mit der Bildung der Verbindung von Mc. INTOSH und ARCHIBALD sein würde.

Tabelle 14.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
61.8	0.0776	0.13	150	0.196	91	91	nicht bestimmt

### 6. Gelöst Alkohol, $C_6H_5OH$ , M.G. = 46.

Alkohol löst sich in Jodwasserstoff ohne heftige Reaktion unter Verwandlung der schwach violetten Färbung in braun.

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* 85 I (1904); *Transact.* p. 924.

Tabelle 15.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
60.12	0.0570	0.10	132	0.173	83.8	83.8	nicht mefsb.
60.12	0.1630	0.27	251	0.329	40.7	55.8	
60.12	0.2670	0.44	363	0.476	39.0	49.3	
60.12	0.3620	0.60	474	0.921	42.2	47.4	
60.12	0.4520	0.75	581	0.761	42.9	46.6	
60.12	0.5855	0.97	704	0.922	33.3	43.5	0.001
60.12	0.8987	1.49	930	1.218	26.1	37.5	0.021

Die relativ niedrigen Konstanten 83.8 bis 26.1 deuten auf Assoziation, welche mit der Konzentration von 2.4 Mol. bis 7.8 Mol. steigt. Gleichzeitig tritt die molekulare Leitfähigkeit von anfangs nicht bestimmbar kleinen Werten bei ca. 0.97% in den Meßbereich und wird bei 1.49% bereits sehr deutlich. Auf die Anomalität, nach welcher die molekulare Leitfähigkeit mit größerer Konzentration statt eines Rückganges Zunahme bei gleichzeitiger Assoziation zeigt, haben schon INTOSH und seine Mitarbeiter hingewiesen.

Diese Erscheinung wird sich noch mehrfach zeigen. Zu ihrer Erklärung machen STEELE, MC. INTOSH und ARCHIBALD die Annahme, daß durch Vereinigung mit dem Lösungsmittel neue Verbindungen entstehen, welche Neigung zur elektrolytischen Dissoziation besitzen. Die durch die kryoskopischen Bestimmungen im Gegensatz dazu angezeigte Polymerisation wäre so zu erklären, daß ein Assoziationsbestreben nebenher geht und die Vergrößerung des mittleren Molekulargewichtes durch die elektrolytische Dissoziation nicht kompensiert werden kann.

#### 7. Gelöst Essigsäure, $\text{CH}_3\text{COOH}$ , M.G. = 60.

Wie bei Azeton, ergab sich eine nur geringe Löslichkeit der Essigsäure. Bei größeren Zusätzen trat Trübung und Bildung von Schichten auf, von denen die untere größere hellbraunrot, die obere dunkelbraunrot gefärbt war. Die nach dem ersten Einwurf noch klare Lösung gab folgende kryoskopischen Werte.

Tabelle 16.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
60.12	0.0750	0.13	50	0.056	26.9	26.9	nicht mefsh.

Die niedrige Konstante  $K = 26.9$  würde auf Vereinigung von 7.5 Mol.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  deuten. Die anfangs nicht meßbare Leitfähigkeit trat auch hier erst mit der Erhöhung der Konzentration auf.

8. Gelöst Benzophenon,  $C_6H_5COC_6H_5$ , M.G. = 182.

Beim Eintragen von Benzophenon entstand ohne lebhaftere Reaktion eine klare braunrote Lösung.

Tabelle 17.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
60.12	0.1075	0.18	99	0.130	132.3	132.3	nicht meßb.
60.12	0.2090	0.35	150	0.197	73.3	103.1	0.034
60.12	0.2648	0.44	174	0.228	60.8	94.2	0.061
60.12	0.3575	0.59	183	0.240	14.2	73.5	0.142
60.12	0.4235	0.70	200	0.262	36.5	67.7	0.199

Die gefundenen Werte deuten wiederum darauf, daß Assoziation von 1.5—5.5 fachem Mol. stattfindet, während gleichzeitig eine Vergrößerung des molekularen Leitvermögens auftritt.

## B. Bromwasserstoff.

## a) Darstellung.

Die Darstellung des Bromwasserstoffs geschah analog wie bei Jodwasserstoff mittels Phosphor. Nur machte die geringere Zersetzlichkeit von Bromwasserstoff weniger Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Mit Wasser aufgeschwemmter roter Phosphor lieferte in üblicher Weise beim Eintropfen von Brom das Gas, welches zunächst Tonscherben, die mit feuchtem roten Phosphor bedeckt waren, zur Entfernung von freiem Brom, passierte und sodann mit Phosphor-pentoxyd getrocknet wurde. Wie beim Jodwasserstoff kam in einem vor das Gefriergefäß gefügten U-Rohr etwas Bromwasserstoff zur Verflüssigung, damit das folgende Gas diese zur Entfernung der letzten Reste Feuchtigkeit und Brom zu passieren hatte. Sobald diese letzteren vollkommen beseitigt sind, wird Gummischlauch von Bromwasserstoff nicht mehr angegriffen. Da der Siedepunkt bei  $-68^\circ$  liegt, kann zur Kondensierung eine Mischung von Alkohol und Kohlensäure verwendet werden. Nach der Verflüssigung wird ein farbloses, klares, am Licht beständiges Präparat erhalten. Das zum Umrechnen der Volumina erforderliche spezifische Gewicht beträgt nach STEELE, MC. INTOSH und ARCHIBALD<sup>1</sup> 2.226.

Für die Darstellung der zu einer Versuchsserie benötigten 38 g Bromwasserstoff kamen 60 g Brom, 6 g roter Phosphor und 12 g Wasser zur Anwendung.

<sup>1</sup> l. c.

Dieses Gas wurde ebenso wie die folgenden für jeden Versuch frisch hergestellt und sogleich im Gefrierrohr kondensiert.

Der kryoskopische Apparat konnte dazu insofern etwas vereinfacht werden, als zum Einleiten des Gases ein gewöhnliches, durch den Kautschukstöpsel (Figg. 10 u. 11) geschobenes Glasrohr diente. Dasselbe tauchte zunächst bis auf den Boden und wurde, nachdem sich etwas Flüssigkeit kondensiert hatte, in dem Masse emporgezogen, daß das Gas immer eine kleine Schicht Kondensat passieren mußte. Auf diese Weise erfolgt die Verflüssigung glatter. Nach Erreichen der Marke fand Auswechselung des Einleitungsrohres durch einen Glasstab statt, der ein Häkchen zum Emporziehen des Rührers bei Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen besaß.

### b) Kryoskopische und Leitfähigkeitsversuche.

Da das Gefrieren ohne große Unterkühlung erfolgte, wurde vom Einimpfen abgesehen. Natürlich war aber hier zur Erreichung der Gefriertemperatur ( $-86^{\circ}$ ) Kühlung mit flüssiger Luft im Petrolätherbad erforderlich. Zur Konstantenbestimmung dienten wieder Toluol und Cymol.

Gefriertemperatur  $-86^{\circ}$ . Vergleichswiderstand = 16.35 Ohm.  
Temperatur des Kühlbads  $-96^{\circ}$ . 1 mm = 0.00109 $^{\circ}$ .

#### 1. Gelöst Toluol, $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 18.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	$\mu$
38	0.1080	0.28	265	0.289	93.6	93.6	nicht meßbar
38	0.2232	0.59	566	0.617	99.6	96.6	
38	0.2810	0.74	696	0.759	85.7	94.4	
38	0.3055	0.80	748	0.815	82.2	93.2	
38	0.4030	1.06	1004	1.094	99.9	94.9	
38	0.5095	1.34	1250	1.363	87.9	93.6	

Mittel:  $K = 94.4$

#### 2. Gelöst Cymol, $C_6H_4CH_3C_3H_7$ , M.G. = 134.

Tabelle 19.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	$\mu$
38	0.0760	0.20	128	0.140	93.8	93.8	nicht meßbar
38	0.1530	0.41	260	0.283	95.0	94.2	
38	0.2300	0.61	393	0.428	95.9	94.8	
38	0.4250	1.12	703	0.766	88.2	91.8	

Mittel:  $K = 93.7$

Mittelwert der kryoskopischen Konstanten  $K = 94.1^\circ$ .

Latente Verdampfungswärme  $w = 7.44$  cal.

### 3. Lösungsversuche von Brom und Jod.

0.05 g Brom blieben in 30 g Bromwasserstoff zum großen Teil ungelöst, während die Bromwasserstoffsäure braungelbe Färbung annahm. Jod löste sich nur soweit, daß eine hellrosa Färbung wie bei Kobaltnitratlösung entstand. Hiernach erscheint bei dem Gefrierpunkt die Verbindungsfähigkeit von Bromwasserstoff mit Jod und Brom nicht erheblich zu sein.

### 4. Gelöst Thymol, $C_6H_3(1)CH_3, (3)OH, (4)C_3H_7$ ; M.G. = 150.

Das dem Cymol nahe verwandte Thymol = Oxycymol löste sich ohne Reaktionserscheinung und Farbänderung.

Tabelle 20.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
38	0.1250	0.33	166	0.181	82.6	82.6	0.552
38	0.2430	0.64	214	0.233	25.2	54.7	1.100
38	0.4000	1.05	224	0.244	4.0	34.8	1.978
38	0.5520	1.45	238	0.259	5.8	26.7	2.240

Die Hydroxylgruppe macht sich in der Weise bemerkbar, daß bei verdünnten Lösungen eine zwar zunächst geringe, aber mit der Konzentration stark ansteigende Neigung zur Assoziation auftritt und daß die Lösung leitend wird. Das molekulare Leitvermögen steigt wieder in anomaler Weise mit der Konzentration an und nimmt sehr beträchtliche Werte an.<sup>1</sup>

### 5. Gelöst Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$ , M.G. = 182.

In geringerem Maße zeigen sich diese Eigentümlichkeiten auch beim Benzophenon wieder, in Anlehnung an sein Verhalten gegenüber Jodwasserstoff. Seine Lösung in Bromwasserstoff fand ohne merkliche Reaktion und ohne Farbveränderung statt.

<sup>1</sup> Zum Vergleich sei auf die Leitfähigkeit wässriger Ammoniaklösungen verwiesen. Wenn die Konzentration des  $NH_3$  in der Lösung von 1.60 auf 0.10 % sinkt, so steigt  $\mu$  von 0.929 auf 4.25 bei  $18^\circ$ . (Vgl. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 158.)

Tabelle 21.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
38	0.1430	0.38	165	0.180	87.1	87.1	0.201
38	0.3023	0.80	236	0.257	33.7	58.8	0.520
38	0.4440	1.17	298	0.325	35.7	50.8	0.988
38	0.6715	1.77	313	0.450	48.2	46.3	1.240

6. Gelöst Alkohol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, M.G. = 46.

Während Alkohol und Jodwasserstoff ohne heftige Reaktion miteinander gemischt werden können, vereinigen sich Alkohol und Bromwasserstoff fast explosionsartig unter Verspritzen und Nebelbildung. Dabei blieb aber die Lösung farblos und klar. Obwohl nach Möglichkeit die verspritzten Teile mit der Lösung wieder vereinigt wurden, dürfte das Schwanken der folgenden Versuchswerte durch Verluste bedingt sein.

Tabelle 22 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
38	0.0570	0.15	89	0.097	29.7	29.7	nicht messbar
38	0.0955	0.25	208	0.227	58.8	41.5	
38	0.1520	0.40	296	0.323	29.8	37.1	
38	0.2120	0.56	415	0.452	37.5	37.3	
38	0.0930	0.24	144	0.157	29.5	29.5	
38	0.1690	0.44	234	0.255	22.6	26.4	
38	0.2240	0.59	383	0.417	49.8	32.5	
38	0.2455	0.64	437	0.476	48.9	33.9	
38	0.3630	0.96	745	0.812	50.0	39.2	

Aus den kryoskopischen Konstanten geht soviel hervor, daß, wie nach der Analogie mit Jodwasserstoff zu erwarten war, ein starkes Assoziationsbestreben des Alkohols besteht. Auffallend ist aber, daß hier keine Leitfähigkeit konstatiert werden konnte.

7. Gelöst Essigsäure, CH<sub>3</sub>COOH, M.G. = 60.

Um das Erstarren von Eisessig beim Einbringen in das Gefrierrohr zu vermeiden, wurde derselbe aus erwärmter Pipette zutropft. Ohne merkbare Reaktion entstand eine klare farblose Lösung; das Verhalten weicht also merkbar von dem gegen Jodwasserstoff ab.

Tabelle 23.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
38	0.1600	0.42	81	0.099	14.2	14.2	} nicht meßbar
38	0.2600	0.68	156	0.170	16.2	14.9	
38	0.3395	0.89	213	0.232	17.8	15.6	0.008
38	0.6330	1.66	414	0.451	17.3	16.1	0.050
38	0.9220	2.42	610	0.665	16.9	16.4	0.072

Die vorstehenden Konstanten deuten auf starke Assoziation zwischen 5.6 und 6.6 Mol.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , während das bei größeren Konzentrationen in den Meßbereich tretende Leitvermögen relativ gering bleibt.

8. Gelöst Benzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , M.G. = 122.

Tabelle 24.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
38	0.1050	0.28	214	0.233	103.0	103.0	—
38	0.2155	0.57	418	0.456	93.3	99.0	—
38	0.3385	0.89	629	0.687	86.9	83.0	0.010
38	0.4670	1.23	796	0.868	65.7	86.0	0.017

Die zum Vergleich herangezogene, allerdings schwerer lösliche Benzoesäure zeigte die Neigung zur Assoziation nur bei stärkerer Konzentration bei gleichzeitigem Auftreten eines schwachen Leitvermögens.

C. Chlorwasserstoff.

a) Darstellung.

Zur Darstellung von Chlorwasserstoff wurde in gewöhnlicher Weise die Einwirkung von Chlorammonium auf konzentrierte Schwefelsäure im Kippschen Apparate verwendet. Nach dem Passieren einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und eines Trockenturms mit Watte und Phosphorpentoxyd gelangte das Gas in das Gefriergefäß, welches in einem Petrolätherbade mit flüssiger Luft auf  $-112^\circ$  gekühlt war (Siedep.  $-83^\circ$ ). Von einer teilweisen Verflüssigung in einem vorgelegten U-Rohr behufs Waschens des nachfolgenden Gases ist hier abgesehen worden. Nach späteren Versuchen kann aber von einem etwaigen Wassergehalt kaum die Rede sein. Das erhaltene Kondensat war klar und farblos. In Überein-

stimmung mit INTOSH und ARCHIBALD<sup>1</sup> zeigte, wie auch schon erwähnt, Chlorwasserstoff größere Leitfähigkeit als die vorhergehenden Halogenverbindungen. Wegen nur geringer Unterkaltungserscheinungen konnte auch hier vom Einimpfen abgesehen werden. Das zum Umrechnen der Volumina erforderliche spezifische Gewicht beträgt nach Mc. INTOSH und STEELE<sup>2</sup> 1.262. Zur Konstantenbestimmung eigneten sich wieder Toluol und Cymol.

b) Kryoskopische und Leitfähigkeitsversuche.

Gefriertemperatur  $-112^{\circ}$ . Vergleichswiderstand = 13.49 Ohm.  
Temp. des Kühlbads  $-120^{\circ}$ . 1 mm = 0.00087.

1. Gelöst Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 25 (2 Serien).

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
22	0.1173	0.53	333	0.289	49.9	49.9	} nicht bestimmt
22	0.1958	0.89	558	0.485	50.5	50.3	
22	0.2543	1.16	709	0.616	45.3	48.6	
22	0.1190	0.54	330	0.286	48.8	48.8	} nicht meßbar
22	0.1990	0.90	561	0.487	50.9	49.9	
22	0.3175	1.44	890	0.773	48.8	49.1	

Mittel:  $K = 49.5$

2. Gelöst Cymol,  $C_6H_4CH_3C_3H_7$ , M.G. = 134.

Tabelle 26 (2 Serien).

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
22	0.0826	0.38	163	0.141	50.6	50.6	} nicht bestimmt
22	0.3656	1.66	738	0.614	52.0	51.9	
22	0.0880	0.40	163.5	0.142	47.9	47.9	} nicht meßbar
22	0.2230	1.01	432.0	0.376	51.2	49.1	
22	0.3335	1.52	655.0	0.570	51.8	50.4	
22	0.3955	1.80	782.5	0.681	52.8	50.8	

Mittel:  $K = 50.1$

Mittlere kryoskopische Konstante  $K = 49.8^{\circ}$ .

Latente Schmelzwärme  $w = 10.3$  cal.

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> l. c.

### 3. Lösungsversuch von Jod.

Obgleich GORE<sup>1</sup> angibt, daß Jod in Chlorwasserstoff reichlich löslich sei und eine purpurrote Flüssigkeit liefere, bewirkte eingetragenes Jod bei  $-100^{\circ}$  weder eine Färbung noch eine Gefrierpunktsänderung und muß deshalb als unlöslich bezeichnet werden.

### 4. Gelöst Thymol, $C_6H_3(1)CH_3$ , (3)OH, (4) $C_3H_7$ . M.G. = 150.

Während Thymol von Bromwasserstoff farblos gelöst wird, entsteht mit Chlorwasserstoff ohne sonst bemerkbare Reaktion eine zitronengelbe Färbung. Eine mäßige Assoziation ändert sich mit der Konzentration nicht merklich, dagegen nimmt das molekulare Leitvermögen wieder in anormaler Weise zu und erreicht beträchtliche Werte.

Tabelle 27 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
21.5	0.0550	0.26	52	0.045	26.4	26.4	0.823
21.5	0.1062	0.49	111	0.097	32.8	29.4	1.526
21.5	0.1694	0.70	156	0.136	29.2	29.4	2.036
21.5	0.0977	0.45	106	0.092	30.4	30.4	1.458
21.5	0.1705	0.79	186	0.162	30.0	30.6	2.442
21.5	0.2475	1.15	265	0.231	28.9	30.1	3.122
21.5	0.3305	1.54	355	0.309	30.3	30.2	4.641

### 5. Gelöst Benzophenon. $C_6H_5COC_6H_5$ , M.G. = 182.

Auch mit Benzophenon bildet Chlorwasserstoff im Gegensatz zu Bromwasserstoff gelbgefärbte Lösungen. Hier macht sich eine Reaktion durch Zischen bemerkbar. Die Neigung zur Assoziation, welche beim Jodwasserstoff größer war als beim Bromwasserstoff, ist beim Chlorwasserstoff fast verschwunden, und einzelne Unregelmäßigkeiten in den erhaltenen Werten sind wohl auf Verluste durch

Tabelle 28 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
22	0.0480	0.22	73	0.064	53.4	53.4	nicht bestimmt
22	0.0770	0.35	90	0.078	19.3	40.6	
22	0.1060	0.48	131	0.114	49.8	43.1	
22	0.1405	0.64	182	0.158	51.2	45.0	
22	0.2110	0.96	238	0.206	27.8	39.3	
22	0.1002	0.47	136	0.118	46.2	46.1	1.056
22	0.2060	0.96	213	0.185	24.8	35.1	2.202

<sup>1</sup> *Phil. Mag.* [4] 29 (1866) 541.

die Wärmeentwicklung bei der Reaktion zurückzuführen. Das molekulare Leitvermögen vergrößert sich hier wieder in anormaler Weise mit der Konzentration.

6. Gelöst Alkohol,  $C_2H_5OH$ , M.G. = 46.

Unter denselben explosionsartigen Erscheinungen wie mit Bromwasserstoff reagierte Alkohol auch mit Chlorwasserstoff, unter Bildung einer klaren farblosen Lösung. Wegen des bei der Reaktion stattfindenden Verspritzens sind die Fehler vergrößert.

Tabelle 29 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
21.5	0.0770	0.36	80	0.070	9.0	9.0	0.029
21.5	0.1420	0.66	249	0.217	22.4	25.3	0.013
21.5	0.2095	0.97	333	0.290	11.2	13.7	0.015
21.5	0.3740	1.74	602	0.524	14.1	13.8	0.015
21.5	0.1945	0.44	112	0.097	10.2	10.2	0.026
21.5	0.1770	0.78	204	0.177	10.3	10.2	0.020
21.5	0.2470	1.15	382	0.332	20.2	12.9	0.014

Die kryoskopischen Konstanten verraten eine gleichgroße Neigung zur Assoziation wie bei Bromwasserstofflösungen, die mit der Konzentration sich nicht wesentlich ändert. Abweichend davon tritt aber bei den Chlorwasserstofflösungen Leitfähigkeit auf, welche mit steigender Konzentration sich nicht vergrößert, sondern sich eher etwas verringert. Das muß um so mehr hervorgehoben werden, weil in allen anderen hier untersuchten Fällen anomale Vergrößerung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration beobachtet wurde.

7. Gelöst Essigsäure,  $CH_3COOH$ , M.G. = 60.

Ebenso wie in Bromwasserstoff löste sich Essigsäure auch in Chlorwasserstoff ohne Reaktion klar und farblos. Auch in bezug

Tabelle 30 (2 Serien).

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 L	mm	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
21.5	0.0805	0.37	107	0.093	14.9	14.9	0.090
21.5	0.1560	0.73	162	0.141	8.9	11.7	0.150
21.5	0.2445	1.14	284	0.247	15.5	13.0	0.234
21.5	0.3375	1.57	338	0.294	6.5	11.2	0.340
21.5	0.4300	2.00	375	0.326	5.7	9.8	0.349
21.5	0.0676	0.31	62	0.055	10.5	10.5	0.038
21.5	0.1361	0.65	128	0.111	10.5	10.5	0.104
21.5	0.2286	1.06	207	0.280	9.9	10.2	0.240
21.5	0.3191	1.48	272	0.237	8.0	9.6	0.243

auf die starke Assoziation bis zu etwa dem sechsfachen Wert von  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sowie auf anomale Steigerung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration findet völlige Analogie statt.

#### 8. Gelöst Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , M.G. = 122.

Ein Vergleichsversuch mit Benzoesäure zeigt ebenfalls in Analogie mit Bromwasserstofflösungen nur bei etwas größerer Konzentration Neigung zur Assoziation und anomal ansteigende Leitfähigkeit.

Tabelle 31 (2 Serien).

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
21.5	0.0723	0.34	137	0.119	43.2	43.1	} nicht bestimmt
21.5	0.1574	0.73	236	0.205	26.5	34.2	
21.5	0.0900	0.42	173	0.150	43.7	43.7	0.065
21.5	0.1660	0.77	295	0.257	36.9	40.6	0.109
21.5	0.2820	1.31	494	0.430	39.1	40.0	0.185

#### 9. Lösungsversuch von Aluminium.

Eine von GORE<sup>1</sup> mitgeteilte Beobachtung, wonach Aluminium unter Gasentwicklung in flüssigem Chlorwasserstoff löslich sein soll, bestätigte sich nicht. Eingetragenes Aluminiumpulver zeigte keine merkbare Veränderung, auch wurde keine Depression beobachtet.

#### 10. Einwirkung von Wasser und Ammoniak.

Der Umstand, daß gasförmiger Chlorwasserstoff sich mit Ammoniak bei Abwesenheit von Feuchtigkeit nicht vereint, gab Veranlassung, die Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff auf Wasser einerseits und Ammoniak andererseits zu prüfen. Sobald Wasser in flüssigen Chlorwasserstoff eingetropft wurde, traten kleine Explosionen ein und das Gefrierrohr füllte sich mit dichten weißen Nebeln. Dagegen ging anscheinend nichts in Lösung, vielmehr bildeten sich in der Flüssigkeit Trübungen und Eisausscheidungen. Der Zusatz von Wasser rief weder Depression noch elektrische Leitfähigkeit hervor. Wurde aber zu der trüben Flüssigkeit ein organischer Stoff, Benzoesäure, gesetzt, so konnten alsbald Depression und Leitfähigkeit beobachtet werden. Ob die mit Wasser erhaltenen Abscheidungen ganz oder zum Teil aus Hydraten bestehen, die in überschüssigem Chlorwasserstoff unlöslich sind, steht dahin.

<sup>1</sup> *Phil. Mag.* [4] 29 (1866), 541.

Ammoniakgas, welches aus Ätzkali und Chlorammonium entwickelt und mit Ätzkali getrocknet war, gab beim Einleiten in Chlorwasserstoff sofort eine Trübung und alsbald eine das Einleitungsrohr verstopfende Abscheidung von Chlorammonium.

Mit flüssigem Chlorwasserstoff scheint hiernach Ammoniak auch bei tiefen, freies Wasser ausschließenden Temperaturen zu reagieren.

#### D. Schwefelwasserstoff.

##### a) Darstellung.

Schwefeleisen eignet sich zur Darstellung von kondensiertem Schwefelwasserstoff nicht, weil die gewöhnliche Beimischung von metallischem Eisen zu einer Verunreinigung mit Wasserstoff führt, der die Verflüssigung erschwert.

Auch die von CLEMENS WINKLER<sup>1</sup> empfohlene Zersetzung des Schwefelbariums im KIPPSchen Apparat wurde, weil zeitraubend und wenig ergiebig, wieder verlassen und durch die Entwicklung aus Kaliumsulfhydrat ersetzt. Dieses zeichnet sich durch grössere Löslichkeit vor dem Natriumsalz vorteilhaft aus und wird leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (aus Schwefeleisen) in konzentrierte Kalilauge erhalten. Um Nachentwicklung zu vermeiden, läßt man die Sulfhydratlösung in konzentrierte Salzsäure tropfen. Nach Trocknen mit Chlorcalcium sowie Phosphorpentoxyd wurde das Gas wie bei Brom- und Jodwasserstoff in einem U-Rohr teilweise verdichtet, so daß das folgende Gas durch diesen Anteil gewaschen in das Gefriergefäß gelangte.

Da der Siedepunkt des Schwefelwasserstoffs bei 60° liegt, genügt zur Kondensation Alkohol-Kohlensäuremischung. Zur Erreichung der Gefriertemperatur -82.9° muß aber flüssige Luft verwendet werden.

Der flüssige Schwefelwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit vom Aussehen des destillierten Wassers und erinnert nicht an Schwefelkohlenstoff. Die zur Umrechnung der Volumina erforderliche Dichte beträgt 1.004.

##### b) Kryoskopische und Leitfähigkeitsversuche.

Da sich keine Neigung zur Verzögerung der Kristallausscheidung zeigte, war Impfen nicht nötig. Die Konstantenbestimmung geschah wieder mit Toluol und Cymol.

<sup>1</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 27 (1888), 26.

Gefriertemperatur  $-82.3^{\circ}$ . Vergleichswiderstand 16.37 Ohm.  
Temperatur des Kühlbads  $-96^{\circ}$ . 1 mm = 0.00107  $^{\circ}$ .

1. Gelöst Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , M.G. = 92.

Tabelle 32.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
17.07	0.0602	0.36	136	0.146	38.2	38.2	} nicht meßbar
17.07	0.1007	0.61	246	0.263	45.4	41.0	
17.07	0.1807	1.12	453	0.485	43.5	42.1	
17.07	0.2940	1.78	718	0.768	39.2	41.0	

Mittel:  $K = 40.6$

2. Gelöst Cymol,  $C_6H_4CH_3C_3H_7$ , M.G. = 134.

Tabelle 33.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
17.07	0.0880	0.52	121	0.129	33.7	33.7	} nicht meßbar
17.07	0.1810	1.06	255	0.273	35.3	34.7	
17.07	0.2955	1.73	460	0.492	43.8	38.1	
17.07	0.3960	2.32	594	0.636	32.7	36.7	
17.07	0.4930	2.89	770	0.824	44.4	38.2	

Mittel:  $K = 36.0$

Mittelwert der kryoskopischen Konstanten  $K = 38.3^{\circ}$ .

Latente Verdampfungswärme  $w = 18.8$  cal.

3. Gelöst Thymol,  $C_6H_3(1)CH_3, (3)OH, (4)C_3H_7$ , M.G. = 150.

Thymol löst sich ohne Reaktion leicht, klar und farblos.

Tabelle 34.

$L$	$g$	$g$ in 100 L	mm	$D$	$K$	$K_1$	$\mu$
17.07	0.0300	0.18	52	0.056	47.9	47.9	} nicht meßbar
17.07	0.0980	0.57	139	0.149	35.1	39.0	
17.07	0.1670	1.23	240	0.257	40.2	39.5	
17.07	0.2335	1.37	343	0.367	42.4	40.3	

Nach vorstehender Tabelle gibt Thymol dieselbe Konstante, wie die verwendeten Kohlenwasserstoffe. Die in Halogenwasserstoffen beobachtete Neigung zur Assoziation ist also geschwunden.

Auch wurde im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffen in den erwähnten wie der folgenden Lösungen nirgends Leitvermögen beobachtet.

4. Gelöst Alkohol,  $C_2H_5OH$ , M.G. = 46.

Alkohol ist ohne Reaktion leicht und farblos löslich. Gegenüber den Lösungen in Halogenwasserstoffen wird in verdünnter Lösung fast die normale Konstante erhalten, erst mit Zunahme der Konzentration ergeben sich kleinere Werte, die auf Assoziation hinweisen.

Tabelle 35.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
17.07	0.0774	0.45	295	0.316	32.0	32.0	} nicht mefsbare
17.07	0.1328	0.81	499	0.534	28.2	30.2	
17.07	0.1847	1.08	584	0.625	15.4	26.6	
17.07	0.2317	1.36	635	0.679	9.2	23.0	

5. Gelöst Essigsäure,  $CH_3COOH$ , M.G. = 60.

Essigsäure gibt mit Schwefelwasserstoff ohne sichtbare Reaktion farblose Lösung. Auch hier erscheint die Neigung zur Assoziation geringer zu sein, als in den mit Halogenwasserstoff bereiteten Lösungen.

Die Konstante ist bei verschiedenen Konzentrationen annähernd halb so groß als die mit Kohlenwasserstoffen gefundene. Danach scheint die Assoziation bei dem Doppelmolekül stehen zu bleiben.

Tabelle 36.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
17.07	0.1915	1.12	290	0.310	16.6	16.6	} nicht mefsbare
17.07	0.3265	1.91	492	0.526	16.4	16.5	
17.07	0.4590	2.69	687	0.735	16.2	16.4	

6. Lösungsversuch von Benzoesäure,  $C_6H_5COOH$ , M.G. = 122.

Für exakte Bestimmungen war die Benzoesäure zu wenig löslich. Die Maximaldepression betrug  $0.054^\circ$ , was bei Annahme von Doppelmolekülen einer Löslichkeit von  $0.0034\%$  entsprechen würde.

7. Gelöst Benzophenon,  $C_6H_5COC_6H_5$ , M.G. = 182.

Beim Lösen von Benzophenon wurden keinerlei auffallende Erscheinungen bemerkt. Wie die folgende Tabelle zeigt, weisen die Werte gegenüber allen früheren befremdende Abweichungen auf; sie sind bei größeren Verdünnungen fast um das Doppelte zu groß und nähern sich bei größeren Konzentrationen immer mehr dem normalen Wert.

Tabelle 37.

<i>L</i>	<i>g</i>	<i>g</i> in 100 <i>L</i>	<i>mm</i>	<i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>μ</i>
17.07	0.0832	0.61	154	0.165	61.6	61.6	} nicht messbar
17.07	0.1870	1.10	334	0.357	57.5	59.5	
17.07	0.3010	1.76	458	0.490	36.2	50.6	
17.07	0.4135	2.42	599	0.641	41.7	48.0	
17.07	0.4905	2.87	686	0.734	37.6	46.4	

Die naheliegende Annahme einer dissoziierenden Wirkung in verdünnten Lösungen wird durch den Versuch nicht unterstützt, da elektrisches Leitvermögen nicht bemerkbar auftrat.

8. Verhalten gegen Wasser.

Auf Zusatz von Wasser bilden sich ohne heftige Reaktion in dem Schwefelwasserstoff schwimmende Eisklumpchen. Prüfungen auf Depression und Leitvermögen waren negativ.

9. Verhalten gegen Schwefel.

Nach Mc. INTOSH und seinen Mitarbeitern soll Schwefel löslich sein. Es gelang aber weder bei sublimiertem noch präzipitiertem Schwefel Löslichkeit, Depression oder Leitfähigkeit zu konstatieren.

10. Verhalten gegen Silber und basisches Bleikarbonat.

Auffallenderweise wurde Silberfolie durch flüssigen Schwefelwasserstoff nicht im geringsten verändert, während Bleiweiß sofort schwarze Färbung annahm.

V. Gesamtergebnisse.

Bei kryoskopischen Versuchen zur Ergänzung des BECKMANN-Thermometers für Temperaturen, welche unterhalb des Gefrierpunktes des Quecksilbers ( $-39^{\circ}$ ) liegen, das Pentanthermometer heranzuziehen

erscheint nicht empfehlenswert, weil es leicht zu ungenauen Angaben führt. Viel besser bewährte sich das Platin-Widerstandsthermometer, dessen Empfindlichkeit im Gegensatz zum Pentanthermometer mit dem Sinken der Temperatur zunimmt. Zu den Widerstandsmessungen diente die Kompensationsmethode unter Anwendung eines Galvanometers nach DEPRez-D'ARSONVAL als Nullinstrument. Für die Bestimmung der kryoskopischen Konstanten zeigten sich Toluol und Cymol durchweg als geeignet.

Die untersuchten Lösungsmittel nebst Gefrierpunkten, Konstanten und latenten Schmelzwärmen sind in folgender Tabelle vereinigt.

Tabelle 38.

	Gefriertemp. in ° C	Kryosk. Konst. in ° C	Latente g Ver- dampfgsw. in cal.
Tetrachlorkohlenstoff .	− 24	298	4.17
Pyridin . . . . .	− 40	49.7	21.8
Chloroform . . . . .	− 61	46.8	46.8
Äther . . . . .	− 117	17.9	27.4
Jodwasserstoff . . . .	− 51	202.6	4.31
Bromwasserstoff . . . .	− 86	94.1	7.44
Chlorwasserstoff . . . .	− 112	49.8	10.3
Schwefelwasserstoff . .	− 82.9	38.3	18.8

Das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels scheint in einem bemerkenswerten Grade von der Temperatur unabhängig zu sein.

Kohlenwasserstoffderivate, wie Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform gleichen in ihrer geringen dissoziierenden Kraft bei  $-24^{\circ}$  bzw.  $-61^{\circ}$  durchaus dem Benzol, welches bei  $+5.4^{\circ}$  erstarrt. Kohlenwasserstoffe geben in allen diesen Körpern normale Konstanten und Molekulargewichte, während Alkohol kleinere Konstanten und entsprechend größere Molekularwerte liefert. Äther, der beim Sieden auch für hydroxylhaltige Substanzen normale Molekulargewichte zeigt, gab auch beim Gefrieren bei  $-117^{\circ}$  mit Kohlenwasserstoffen und Alkohol die gleichen normalen Konstanten.

Das Molekül des Acetessigesters verriet in gefrierendem Chloroform keine besondere Neigung zur Assoziation. Das Molekulargewicht von Jod zeigte in seiner braunen Pyridinlösung bei  $-40^{\circ}$  wie fast allenthalben die GröÙe  $J_2$ . In diesem Falle konnte die Entstehung einer Additionsverbindung direkt nachgewiesen werden.

In den Halogenwasserstoffen, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, liegen Lösungsmittel vor, denen ebenfalls nur eine schwach dissoziierende Kraft innewohnt; im Gegensatz zu den gelösten Kohlenwasserstoffen zeigen darin hydroxylhaltige Körper, wie Thymol, Alkohol, Essigsäure, Benzoesäure Neigung zur Assoziation. Die Erscheinungen werden hier aber noch dadurch kompliziert, daß auch elektrisches Leitvermögen auftritt.

Die spezifische Leitfähigkeit der reinen Lösungsmittel nimmt vom Jod- zum Brom- und von diesem zum Chlorwasserstoff zu, erreicht aber auch bei diesem noch nicht die Größe von  $0.2 \cdot 10^{-6}$ .<sup>1</sup>

Beim Auflösen von Stoffen, die eine Vergrößerung des Moleküls bei der Kryoskopie erkennen lassen, tritt vielfach Verstärkung des Leitvermögens auf. Während nach ARRHENIUS und OSTWALD in wässrigen Lösungen bei Zunahme der Konzentration infolge gleichzeitigen Rückgangs der Dissoziation geringere molekulare Leitfähigkeit erwartet werden darf, werden hier trotz größerer kryoskopischer Molekularwerte erhöhte molekulare Leitfähigkeiten erhalten. Dieses Verhalten, welches auch von STEELE, MC. INTOSH und ARCHIBALD beobachtet ist, scheint deren Annahme zu bestätigen, daß die Leitfähigkeit von der Dissoziation komplexer Moleküle herrührt, die in der Lösung entstehen und, um die scheinbare Zunahme von  $\mu$  zu ermöglichen, mehr als ein Molekül des gelösten Stoffes enthalten müßten.

Auch die von den genannten Autoren angenommene Assoziation von 2 Mol. Aceton unter Anlagerung von 1 Mol. Jodwasserstoff fand in den mitgeteilten kryoskopischen Werten eine Stütze. Beim Benzophenon wurden in Jodwasserstofflösung, weniger in Bromwasserstoff, Assoziation und Leitvermögen beobachtet, die mit der Konzentration zunehmen. In Chlorwasserstoff ist die Neigung zur Assoziation gering, die Leitfähigkeit aber gleichfalls mit der Konzentration ansteigend.

Schwefelwasserstoff zeigte sich als ein Lösungsmittel von sehr geringer dissoziierender Kraft, in dessen Lösungen auch elektrisches Leitvermögen nicht konstatiert werden konnte; Kohlenwasserstoffe gaben normale Konstanten; hydroxylhaltige Körper, wie Thymol, Alkohol, Essigsäure mäßige Assoziationen. Sonderbarerweise lieferte Benzophenon in verdünnten Lösungen Werte, die auf Vermehrung der Molekülzahl gedeutet werden könnten.

---

<sup>1</sup> STEELE, MC. INTOSH und ARCHIBALD. l. c.

Zur Beurteilung der Ursachen, von denen die dissoziierende Kraft abhängt, wäre es wünschenswert, die Dielektrizitätskonstanten bis zu niedrigen Temperaturen zu verfolgen und zu prüfen, ob sie ebenfalls wie die assoziierende Wirkung der Lösungsmittel mit der Erniedrigung der Temperatur wenig veränderlich sind.

Gelegentlich der Untersuchung von verflüssigtem Chlorwasserstoff ergab sich, daß Wasser darin sich nicht löst, trockenes Ammoniak aber damit sofort Chlorammonium bildet. Flüssiger Schwefelwasserstoff erwies sich als unwirksam gegenüber metallischem Silber, während Bleiweiß sofort geschwärzt wurde.

*Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie, 23. Februar 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1910

---

## Die Auffindung und Bestimmung sehr geringer Mengen von Silber.

Von

G. STAFFORD WHITBY.<sup>1</sup>

Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Silber bietet nach verschiedenen Richtungen Interesse, besonders aber augenblicklich, wo sehr wichtige Atomgewichtsbestimmungen im Gange sind, deren Genauigkeit so groß ist, daß die Menge des von kaltem Wasser gelösten Silberchlorids zu einer Korrektur nötigt, deren Betrag verhältnismäßig groß ist.

Es wurde gefunden, daß alle Lösungen von Silbersalzen beim Erhitzen mit etwas Natriumhydroxyd und einer bestimmten Art von organischen Verbindungen eine braune oder gelbe Färbung liefern, selbst wenn die vorhandene Silbermenge sehr gering ist. 50 ccm einer Lösung von einem Teil Silber in 25 000 000 Teilen gibt eine deutliche Färbung bei Anwendung des unten beschriebenen Verfahrens. Wenn die 50 ccm der für diese Probe verwendeten Lösung mehr als 0.000025 g Silber enthalten, ist die auftretende Färbung so tief, daß sie erkannt werden kann, ohne daß es nötig wäre, die Flüssigkeit in ein NESSLERSches Glas überzuführen.

Die organischen Substanzen, die diese Färbung beim Erhitzen mit natriumhydroxydhaltigen Silberlösungen geben können, sind nach den bisherigen Beobachtungen die folgenden: Dextrin, Gummi arabicum, Glycerin, Cellulose (in Form von Filterpapier), Stärke und Rohrzucker. Die Methode kann ausgedehnt werden auf die quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen, da die in der Lösung hervorgerufene Färbung genau dem vorhandenen Silber proportional ist. Am geeignetsten von den erwähnten Substanzen ist Rohrzucker; die Arbeitsweise ist folgende: Die Silberlösung wird in geeigneter Weise verdünnt, und 50 ccm davon werden mit einigen Tropfen einer ziemlich konzentrierten Zuckerlösung versetzt. Der Becher von 150 ccm mit der Flüssigkeit wird 2 Minuten in ein siedendes

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

Wasserbad eingetaucht, worauf man ungefähr 6 Tropfen einer Normallösung von Natriumhydroxyd hinzufügt und weitere 20—30 Sekunden, nachdem die Farbe sich entwickelt hat, erhitzt, aber insgesamt nicht länger als 2 Minuten, da Silber nicht vorhanden ist, wenn sich nach dieser Zeit keine Farbe zeigt. Die Lösung wird abgekühlt, in ein NESSLERSches Glas gebracht und die Intensität der gelben Farbe gegen eine Normalfärbung von ungefähr derselben Intensität bestimmt. Die Vergleichslösung, die an demselben Tage benutzt werden sollte, an dem sie hergestellt ist, bereitet man zweckmäßig aus 50 ccm einer Silbernitratlösung mit 0.000001 g Silber im Kubikzentimeter. Hierdurch ist es möglich 0.000002 g Silber in 50 ccm Lösung oder 0.00004 g Silber im Liter zu bestimmen.

Die Methode besitzt Wert zur Messung der Korrektur für die Löslichkeit von Silberhalogeniden in Wasser bei genauen gravimetrischen Untersuchungen, z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen. Sie ist ungefähr von derselben Empfindlichkeit wie die Nephelometermethode von RICHARDS und WELLS,<sup>1</sup> aber sie läßt sich leichter und schneller ausführen und bedingt keine Komplikationen.

Bei der Ausführung des soeben beschriebenen Verfahrens zur Silberbestimmung darf Ammoniak nicht vorhanden sein, dagegen stören andere Metalle, wie Kupfer, Zink, ein- oder zweiwertiges Quecksilber, Wismut, Cadmium und Blei, wenn ihre Mengen etwa ebensoviel betragen, wie die des Silbers, d. h. wenn sie mit Natriumhydroxyd keinen merklichen Niederschlag geben, nicht die Entwicklung der Farbe. Das Verhalten des Bleis wird noch weiter untersucht.

Eine Erklärung des Mechanismus der Reaktion, durch die die Farbe entsteht, kann gegeben werden. Die Färbung, die durch Einwirkung einer der verschiedenen organischen Stoffe und Natriumhydroxyd auf Silberlösungen eintritt, ist auf die Gegenwart von kolloidalem Silber zurückzuführen. Die Lösungen geben den Tyndall-effekt, werden durch geringe Mengen Salzsäure gefällt und besitzen auch die übrigen Eigenschaften kolloidaler Silberlösungen. Weiterhin gibt auch eine Lösung von Silberoxyd beim Kochen mit Rohrzucker ohne Zusatz von Natriumhydroxyd die Gelbfärbung. Aber keine andere Silberverbindung verhält sich ebenso; die andern erfordern alle die Gegenwart von Natriumhydroxyd, um die Färbung

<sup>1</sup> *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 235.

zu liefern. Es scheint demnach, daß das Natriumhydroxyd die Silbersalze in Silberhydroxyd überführt, das dann direkt mit den organischen Substanzen reagiert. Alle verwendeten organischen Stoffe sind Kohlehydrate und Hydroxylverbindungen, und es ist wahrscheinlich, daß ein Wasserstoffion vom organischen Molekül abgespalten wird, die Ladung des Silberions aufnimmt und sich mit dem Hydroxylion des Silberhydroxyds zu nicht dissoziiertem Wasser vereinigt. Das seiner Ionenladung beraubte Silber geht in kolloidale Lösung über.

Hiermit stimmt überein, daß andere Alkalien, wie Barytwasser, das Natriumhydroxyd ersetzen können und daß Natriumhydroxyd kein Katalysator der Reaktion ist, da eine gewisse minimale Menge notwendig ist, um die vollständige Färbung zu entwickeln, nämlich so viel wie dem Silber in der Lösung entspricht.

*London, Royal College of Science, Analytical Laboratories.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1910.

## Über Thermoelektrizität von Legierungen. I.

Von

E. RUDOLFI.

Mit 12 Figuren im Text.

Systematische Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den thermoelektrischen Eigenschaften und der Konstitution von Legierungen liegen bis jetzt noch nicht vor.

Es hat zwar seit SEEBECK an zahlreichen Prüfungen der thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen nicht gefehlt; jedoch waren die betreffenden Autoren, bei der damaligen völligen Unkenntnis über die Zusammensetzung der Legierungen, nicht in der Lage, aus ihren Untersuchungsergebnissen Schlüsse zu ziehen. Die älteren Forscher begnügten sich gewöhnlich damit, die Legierungen in eine thermoelektrische Spannungsreihe einzuordnen. Am meisten Aufsehen hat wohl von den älteren Untersuchungen der T.E.K.<sup>1</sup> der Legierungen das Ergebnis E. BECQUERELS<sup>2</sup> erregt, aus dem man geneigt ist anzunehmen, daß die T.E.K. von Legierungen einen Maximalwert erreicht, wenn beide Stoffe nach gleichen Äquivalentgewichten in der Legierung enthalten sind. In der Tat zeigt die T.E.K. Kurve der Antimon—Zink und Antimon—Cadmium Legierungen in Abhängigkeit von Konzentration bei den Äquivalentkonzentrationen eine etwas abgeflachte Spitze.<sup>3</sup> Nach den Ergebnissen der thermischen Analyse wissen wir jedoch jetzt, daß gerade bei diesen beiden Systemen sehr komplizierte Verhältnisse vorliegen<sup>4</sup> und daß also diese beiden Beispiele kaum geeignet sind, zur grundlegenden Klärung der thermoelektrischen Erscheinungen bei den verschiedenen Legierungen, herangezogen zu werden.

<sup>1</sup> T.E.K. = Thermoelektrische Kraft. Im folgenden häufig gebrauchte Abkürzung.

<sup>2</sup> E. BECQUEREL, *Ann. chim. phys.* [4] 8 (1866), 408.

<sup>3</sup> Vgl. F. BRAUN in A. Winkelmanns Handbuch der Physik 1905, Bd. 4, S. 759 und F. PETERS, *Thermoelemente und Thermosäulen* 1908, S. 12.

<sup>4</sup> Antimon—Cadmium. TREITSCHKE, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 217. — Antimon—Zink. ŽEMČUŽNY, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 384.

Es liegen zahlreiche weitere Untersuchungen über die Thermoelektrizität von Legierungen vor,<sup>1</sup> diese sollen jedoch nur insoweit berücksichtigt werden, als sie sich zur Klärung der vorliegenden Untersuchung besonders eignen. Bei der Besprechung der einzelnen Systeme sind dieselben mit angeführt.

Vor allem sind vorläufig die thermoelektrischen Forschungsergebnisse sämtlicher komplizierter Systeme fortgelassen worden. Überhaupt wurde bei der ganzen Untersuchung auf die Bearbeitung der einfachsten Systeme Wert gelegt.

Es gelangten unter diesem Gesichtspunkte Systeme von Legierungen zur Untersuchung, deren Komponenten im erstarrten Zustande entweder keine Mischkristalle, oder aber eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildeten, und endlich die Kombination beider Fälle.

Legierungen mit Verbindungen sollen Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Legierungen:

1. Zinn—Cadmium,
2. Zink—Zinn,
3. Zink—Cadmium,
4. Zinn—Blei,
5. Wismut—Cadmium,
6. Blei—Antimon,
7. Gold—Silber,
8. Gold—Kupfer.

Außerdem sind noch einige früher mehr oder weniger vollständig bearbeitete Systeme aufgenommen:

9. Kupfer—Nickel,
10. Platin—Palladium.

Die zur Darstellung der Legierungen verwandten Metalle waren als chemisch rein von Kahlbaum oder Heräus bezogen. Die leichtschmelzbaren Legierungen wurden in etwa 12 mm weiten Glasröhren von schwerschmelzbarem Glas unter dem Schutze einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen, sorgfältig gerührt und dann in Glasröhren von 1½ mm Durchmesser hochgezogen. Bei einigen Legierungen sprangen hierbei die gut vorgewärmten Glas-

<sup>1</sup> Literatur siehe WIEDEMANN'S Elektrizität und WINKELMANN'S Handbuch der Physik.

röhren; nach vielen vergeblichen Versuchen wurden bei diesen Legierungen die Röhren inwendig, durch Durchsaugen des Rauches einer Benzolflamme mit einer dünnen Ruffschicht bedeckt. Die so vorbehandelten Röhren erwiesen sich als sehr haltbar, so daß sogar bis zur Rotglut erhitzte Schmelzen in ihnen hochgezogen werden konnten.

Bei den Silber- und Goldlegierungen konnten wegen der hohen Temperatur des Schmelzflusses Glasröhren nicht verwandt werden; auch war die Verwendung von Wasserstoff als schützende Atmosphäre nicht angängig, da dieser von dem geschmolzenen Kupfer und Silber (?) absorbiert wird. Diese Legierungen wurden deshalb in Porzellantiegeln in einer Stickstoffatmosphäre dargestellt und in Porzellanröhrchen von etwa 2 mm Durchmesser hochgezogen. Man erhielt auf diese Weise Stäbchen von etwa 3 cm Länge, die von Herrn Heräus-Hanau zu Drähten von etwa 30 cm Länge gezogen wurden.<sup>1</sup>

Die T.E.K. dieser Stäbe und Drähte wurde gegen einen Kupfer- resp. Nickeldraht nach der Kompensationsmethode in folgender Weise gemessen.

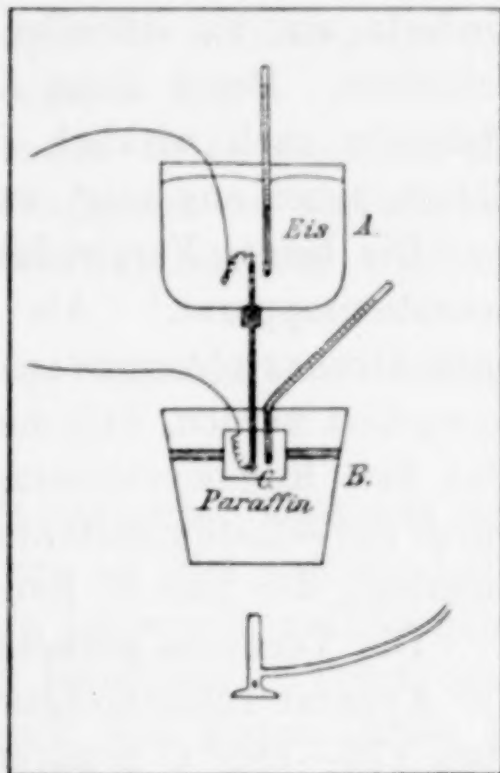


Fig. 1.

Eine 15 cm hohe und 15 cm weite Flasche A (siehe Fig. 1), deren Boden abgesprengt war, wurde umgekehrt aufgestellt; durch den Hals der Flasche ragten, gehalten durch einen durchbohrten Gummistopfen, die Stäbe resp. Drähte bis etwa in die Mitte der Flasche. Eine kleine Klemmschraube verband den Stab (Draht) mit dem Vergleichsdraht. Die ganze Flasche war mit schmelzendem Eise gefüllt, so daß diese Verbindungsstelle des Thermoelementes sich stets auf 0° C befand. Zur Kontrolle der Temperatur im Troge A diente ein Thermometer, dessen Quecksilberkugel der Klemmschraube möglichst nahe gebracht war. Das untere Ende des Stabes endete im kleinen Paraffintroge C und war ebenfalls durch

<sup>1</sup> Auch an dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Heräus-Hanau für das lebenswürdige Entgegenkommen, bei der leihweisen Überlassung des reinen Goldes und Silbers und für das nachherige Ausziehen der Stäbchen zu Drähten, zu danken.

eine kleine Klemmschraube mit einem Kupfer- resp. Nickeldraht, der zum Kompensationsapparat führte, verbunden. Zur Temperaturmessung diente ein umgebogenes Thermometer (siehe Fig. 1). Der kleine Trog *C* befand sich im größeren Paraffinbade *B* von 15 cm Höhe und 15 cm oberer Weite. Das Paraffinbad wurde durch einen unterstellten Brenner geheizt. Um zu verhindern, daß Paraffindämpfe und warme Luft nach dem Eisbehälter *A* drangen, waren zwischen *A* und *B* mehrere Asbestplatten angebracht. Die unterste Platte diente außerdem als Abschluß des Behälters *B* und verhinderte ein zu schnelles Abkühlen des Paraffins in den obersten Schichten. Durch diese Anordnung erreichte man, daß das untere Stabende auch wirklich die Temperatur annahm, die durch das Thermometer angezeigt wurde.

Die beiden Vergleichsdrähte führten zu einem RAPSSchen Kompensationsapparat.<sup>1</sup> Als Nullinstrument diente ein Galvanometer nach DUPREZ D'ARSONVAL. Die Empfindlichkeit des Apparats konnte so variiert werden, daß noch  $\frac{1}{100}$  Millivolt abgelesen werden konnte. Das dem Kompensationsapparat beigegebene Normalelement wurde durch vier selbstdargestellte Westonelemente verglichen; es erwies sich innerhalb der hier in Betracht kommenden Genauigkeit als richtig.

Die Versuche gestalteten sich nun folgendermaßen. Nachdem der Apparat zusammengestellt war, wurde das Paraffinbad bis auf etwa 170—180° C erwärmt. Nach Entfernung der Flamme wartete man bis sich die Temperatur im Bade ausgeglichen hatte und dann wurden mit fallender Temperatur die Beobachtungen gemacht.

Da das große Paraffinbad sich schneller abkühlte als das innere Gefäß, erwärmte man in der Mitte der Versuche — etwa bei 105°, damit die Ablesung bei 100° möglichst genau ausfiel — nochmals *B*, wodurch man gleiche Temperatur in beiden Bädern erhielt.

Jede Legierung wurde gegen Kupfer und gegen Nickel gemessen; diese doppelte Messung diente zur Kontrolle. Wenn möglich wurden gegen diese beiden Vergleichsdrähte zwei verschiedene Stäbe derselben Legierung gemessen. Diese Maßregel gestattete Fehler zu erkennen, die sich aus einer fehlerhaften Zusammensetzung der Stäbe ergeben konnten. In einigen wenigen Fällen gelang es auf diese Weise Unregelmäßigkeiten aufzudecken. Es wurden in solchen Fällen natürlich die betreffenden Legierungen nochmal dargestellt und die T.E.K. aufs neue geprüft.

<sup>1</sup> STARKE, Experimentelle Elektrizitätslehre 1904, S. 151.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind für jedes einzelne System in Tabellen und Figuren wiedergegeben. In letzteren sind die T.E.K. für 150 und 100° sowohl gegen Nickel als auch gegen Kupfer, in Abhängigkeit von der Konzentration, eingetragen.

Zunächst ist bei jedem System die Zusammensetzung, gefolgert aus dem Schmelzdiagramm, angegeben. Dann folgen zum Vergleich die bisher ausgeführten elektrischen Leitfähigkeits- und Härtemessungen dieser Legierungen. Sie sind mit aufgeführt, da sich eine auffällige Übereinstimmung der Kurven, die sich aus diesen verschiedenen Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung darstellen lassen, ergeben hat.

Zu besserem Verständnis des Folgenden sollen zunächst die verschiedenen Fälle, die sich aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte von der Zusammensetzung ergeben, besprochen werden.

Für die elektrische Leitfähigkeit gelten folgende Gesetzmäßigkeiten:<sup>1</sup>

1. Besteht eine binäre Legierung im erstarrten Zustande aus zwei nebeneinander gelagerten Kristallarten, so läßt sich die Leitfähigkeit aus den Leitfähigkeiten der die Legierung aufbauenden Komponenten nach der Mischungsregel berechnen. Trägt man die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Konzentration in ein Koordinatensystem ein, so erhält man in diesem Falle eine gerade Linie.

2. Besteht eine Legierung im kristallisierten Zustande aus Mischkristallen, so tritt eine starke Erniedrigung der Leitfähigkeit ein und also eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. In analoger Weise, wie bei Fall 1 in ein Koordinatensystem eingetragen, erhält man für die elektrische Leitfähigkeit eine U-förmige Kurve.

3. Mischen sich die beiden Komponenten im festen Zustande nur begrenzt, so bekommt man eine Kombination der beiden ersten Fälle.

Die Härte der Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration ist im wesentlichen von KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY be-

<sup>1</sup> MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.* 110 (1860), 190. — LE CHATELLIER, Contribution à l'étude des alliages (1901), p. 446. — RÜER, Metallographie in elementarer Darstellung, S. 227. — GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 327. — KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY, *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 149. — RUDOLFI, *Physikal. Zeitschr.* 9 (1908), 198.

stimmt worden.<sup>12</sup> Die von diesen beiden Forschern ausgearbeiteten Härte-Konzentrationsdiagramme haben ein ganz analoges Aussehen wie die elektrischen Leitfähigkeitsdiagramme. Statt der elektrischen Leitfähigkeit ist jedoch sinngemäfs der elektrische Widerstand einzusetzen. Also dem elektrischen Widerstande entspricht der Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen entgegensetzt.

### 1. Zinn—Cadmium.

Das Schmelzdiagramm dieser Legierung ist von KAPP<sup>3</sup> bearbeitet worden. Aus seinen Messungen folgt, dafs Zinn und Cadmium auch nicht im beschränkten Mafse Mischkristalle bilden

Zinn—Cadmium.

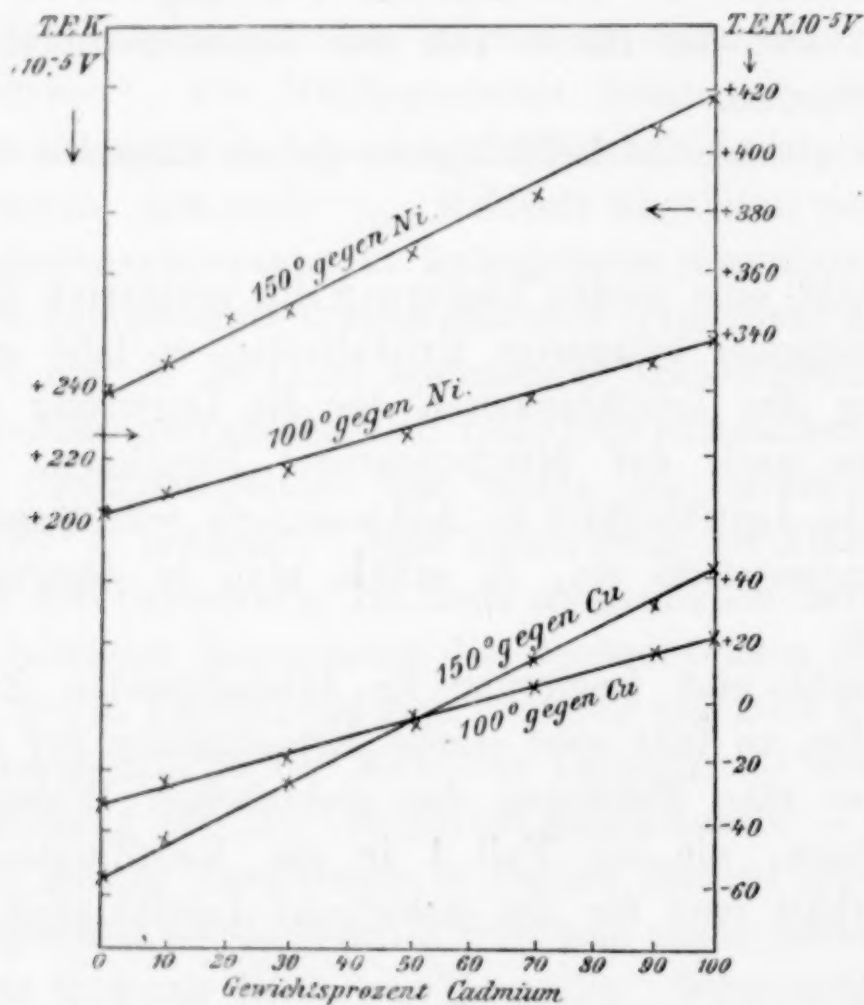


Fig. 2.

denn trägt man die Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte, in Abhängigkeit von der Konzentration der Legierungen, in ein Koordinatensystem ein, so endigt die Verbindungslinie der Spitzen, der die

<sup>1</sup> KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 1.

<sup>2</sup> Die sonstige Literatur über die Härte von Legierungen siehe in der Arbeit von KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY. Vgl. auch C. BENEDICKS, *Zeitschr. anorg. Chem.* **61** (1909), 181.

<sup>3</sup> KAPP, Dissertation, Königsberg 1901.

Tabelle 1.

T.E.K. der Zinn-Cadmiumlegierungen gegen Nickel.  $t^1 = 0^\circ$ .

Zinn rein		10 Gewichtsproz. Cadmium		30 Gewichtsproz. Cadmium		50 Gewichtsproz. Cadmium		70 Gewichtsproz. Cadmium		90 Gewichtsproz. Cadmium		Cadmium rein	
$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
185	+400	158	+350	159.5	+370	161	+400	157	+400	151.5	+410	176	+500
176	380	150	330	152	350	150	367	150	382	150	405	170	480
163	350	142	310	150	347	146.5	360	138.5	350	148	400	160	450
150	320	138.5	300	132.5	300	143.5	350	120	300	132.5	350	150	419
142.5	300	118	250	114	250	126	300	103	250	116	300	144	400
121	250	100	209	100	214	108.5	250	100	240	100	250	129	350
100	202	96	200	95.5	200	100	228	83	200	83	200	114	300
77	150	76	150	75	157	88.5	200	75	168	75	178	100	255
75	143	75	147	72	150	78.8	175			65	150	98.7	250
						75	160					81.5	200
												75	179

Tabelle 2.

T.E.K. der Zinn-Cadmiumlegierungen gegen Kupfer.  $t_1 = 0^\circ$ .

Zinn rein		10 Gewichtsproz. Cadmium		30 Gewichtsproz. Cadmium		50 Gewichtsproz. Cadmium		70 Gewichtsproz. Cadmium		90 Gewichtsproz. Cadmium		Cadmium rein	
$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
159	-60	158	-45	159	-30	150	ca. -8	152	+14	150	+30	165.5	+50
150	56	150.5	43	150	28	100	13.5	150	13.5	137	25	157.5	45
148	55	150	42.8	110	25	75	13	147	13	124	20	150	41
137	50	140	40	100	18		12	142.5	12	111	15	148.5	40
125	45	124	35	75	13		10	134	10	100	12	139	35
113	40	107	30				ca. 5	100	ca. 5	92.5	10	128	30
101	35	100	27.7				ca. 2	75	ca. 2	75	6	117	25
100	34	91.5	25									105	20
88	30	75	20									100	18
75	25											93	15
												81	10
												75	ca. 8

mit fallender Temp. zunehmend

Dauer der Haltezeiten darstellenden Senkrechten, erst bei den beiden reinen Komponenten.

Die elektrische Leitfähigkeit dieses Systems ist ebenfalls untersucht worden und zwar von MATTHIESSEN.<sup>1</sup> Diese ergibt in Abhängigkeit von der Konzentration in Volumprozenten eine Gerade ohne jegliche Abweichung. Wir müssen also annehmen, daß Zinn-Cadmiumlegierungen aus Konglomeraten der beiden reinen Komponenten bestehen.

Die Härte dieses Systems ist nicht untersucht worden.

In Fig. 2 und Tabelle 1 und 2 sind die thermoelektrischen Untersuchungsergebnisse wiedergegeben. Man sieht aus der Figur, daß die T.E.K. in Abhängigkeit von der Konzentration ebenfalls eine Gerade darstellt. Die Abweichungen der einzelnen Werte von dieser Geraden sind sehr gering und sind diese durch kleinere Beobachtungsfehler zu erklären.

Die T.E.K. der 50% Cadmium enthaltenden Legierung ergab sowohl bei 150° als auch 100 und 75° nur geringe Unterschiede. Die Potentialdifferenz nahm sogar mit fallender Temperatur um ein Geringes zu. Die Zunahme war jedoch so unbedeutend, daß eine genauere Angabe der einzelnen Werte aus den Messungen mit dem Kompensationsapparat, nicht mehr zugänglich war. Aus der geringen Zunahme der T.E.K. muß man schließen, daß sich unterhalb 75° in der Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur ein Wendepunkt befindet, von welchem ab die T.E.K. mit fallender Temperatur kleiner wird.

Diesen kleinen Differenzen entsprechend, schneiden sich die beiden T.E.K.-Kurven für 150 und 100° etwa bei der Legierung mit 50% Cadmium.

## 2. Zink—Zinn.

HEYCOCK und NEVILLE<sup>2</sup> haben das Schmelzdiagramm Zink—Zinn ausgearbeitet. Sie erhalten ein Eutektikum, dies ist jedoch nur in den mittleren Konzentrationen beobachtet worden. Aus diesem Grunde sind von mir die Konzentrationen 5, 10, 90 und 95 Gewichtsprozent Zinn neu bestimmt worden. Bei allen vier Schmelzen ergaben sich bei der eutektischen Temperatur deutliche Haltepunkte. Ferner zeigte sich durch Eintragen der Dauer der Haltezeiten als Senkrechte, in Abhängigkeit von der Konzentration in ein Koordi-

<sup>1</sup> MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.* **110** (1860), 190.

<sup>2</sup> HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* **1897**, 383.

natensystem, daß die Verbindungslinien der Spitzen dieser Senkrechten erst bei den beiden reinen Komponenten die Konzentrationsachse schneiden, woraus hervorgeht, daß das System keine Mischkristalle, oder nur in sehr beschränktem Maße bildet.

Aus einer Angabe von KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY<sup>1</sup> folgt außerdem, daß die Konzentration der festen Lösung des Zinns im Zink 0.2—0.25 Gewichtsprozent Zinn nicht übersteigt.

Zink—Zinn.

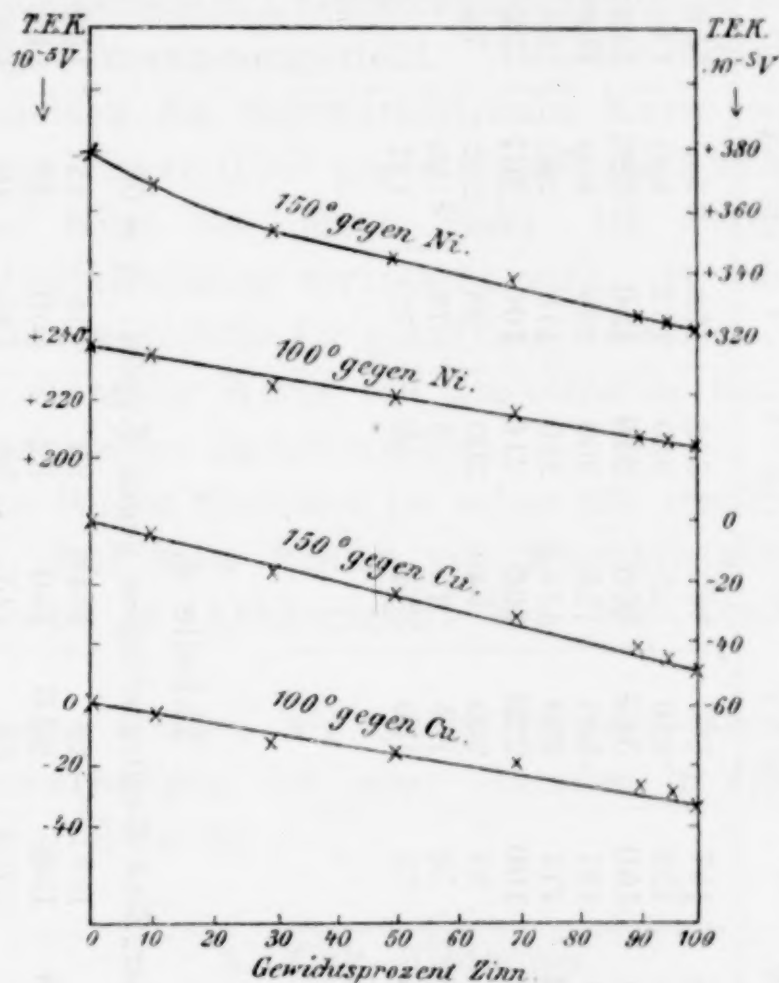


Fig. 3.

Die elektrische Leitfähigkeit dieses Systems ist von MATTHIESSEN<sup>2</sup> und SCHULZE<sup>3</sup> bestimmt worden. Beide erhalten für die Leitfähigkeit dieses Systems lineare Abhängigkeit von der Volumkonzentration. GUERTLER<sup>4</sup> hat die beiden Zink-Zinnkurven auf Grund des Wertes für Zinn auf gleichen Maßstab umgerechnet und findet für beide gerade Linien, die sich jedoch merkwürdigerweise nicht decken. Wo der Fehler zwischen beiden Beobachtungsreihen liegt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Das Wesentliche ist jedoch, daß beide

<sup>1</sup> KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 1.

<sup>2</sup> MATTHIESSEN, l. c.

<sup>3</sup> SCHULZE, *Drudes Ann.* **6** (1902), 555.

<sup>4</sup> GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 401.

Tabelle 3.

T.E.K. der Zink-Zinnlegierungen gegen Nickel.  $t_1 = 0^\circ$ .

Zink rein		10 Gewichtspr. Zinn		30 Gewichtspr. Zinn		50 Gewichtspr. Zinn		70 Gewichtspr. Zinn		90 Gewichtspr. Zinn		95 Gewichtspr. Zinn		Zinn rein	
$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
152	+390	162	+400	150	+355	157	+360	160	+360	158	+350	150	+325	163	+350
150	383	150	368	148	350	152	350	155	350	152	330	138	300	150	320
149.5	380	146.5	360	130	300	150	345	150	340	150	326	118	250	142.5	300
146	370	143	350	111	250	131	300	135	300	138	300	100	206	121	250
142	360	124	300	100	223	111	250	114.5	250	118	250	98	200	100	202
138.5	350	106	250	92	200	100	220	100	216	100	207	77	150	75	143
120	300	102	240	75	155	92	200	94	200	98	200	75	146		
104	250	100	233	73	150	75	155	75	153	76	150				
100	238	87	200	73	150	73	150	74	150	75	147				
85	200	77	170												
75	175	75	164												

Tabelle 4.

T.E.K. der Zink-Zinnlegierungen gegen Kupfer.  $t_1 = 0^\circ$ .

Zink rein		10 Gewichtspr. Zinn		30 Gewichtspr. Zinn		50 Gewichtspr. Zinn		70 Gewichtspr. Zinn		90 Gewichtspr. Zinn		95 Gewichtspr. Zinn		Zinn rein	
$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
150	ca. +3	150	ca. -5	162	-20	161	-25	164.5	-35	156	-45	150	-46	159	-60
100	ca. 2	100	ca. -3	150	18.8	150	23.6	150	32	150	43	145	45	150	56
75	ca. 1	75	ca. -2	115	15	131.5	20	143	30	140	40	138	43	148	55
				100	13	102	15	123	25	125	35	131	40	137	50
				91	12	100	14.6	104	20	110	30	117	35	125	45
				75	10	84	12	100	19	100	27	104	30	113	40
						75	11	83	15	94	25	100	29	101	35
								75	13	75	19	91	25	100	34
												82	22	88	30
												75	20	75	25

Forscher gerade Linien finden, woraus ebenfalls folgt, daß Zink und Zinn sich im kristallisierten Zustande nicht mischen.

Die Härte dieses Systems ist von CALVERT und JOHNSON<sup>1</sup> bestimmt worden. Aus dem Härte-Konzentrationsdiagramm<sup>2</sup> ist ersichtlich, daß die Härtekurve sich einer Geraden nahe anschließt, woraus die beiden Forscher wie auch LE CHATELLIER<sup>3</sup> schlossen, daß die Zink-Zinnlegierungen aus Konglomeraten der beiden reinen Komponenten bestehen.

Die thermoelektrischen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3 und 4 und Fig. 5 zusammengestellt. Aus der Figur ist zu ersehen, daß im allgemeinen die thermoelektrische Kurve eine Gerade ist. Bei der obersten Kurve (150° gegen Nickel) zeigt sich ein schwacher Abfall auf der Seite des reinen Zinks. Ob dieser Abfall durch geringe Mischkristallbildung verursacht wird, ist sehr fraglich, da die übrigen Kurven vollständig geradlinig verlaufen. Die geringen Abweichungen einzelner Werte von den Geraden sind jedenfalls auf kleinere Versuchsfehler zurückzuführen.

Aus diesen beiden Systemen ist schon mit ziemlicher Sicherheit zu entnehmen, daß beim Fehlen von Mischkristallen die thermoelektrische Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration eine Gerade ist.

Im folgenden werden wir einige Systeme kennen lernen, bei denen die Abweichungen von einer Geraden in den Grenzkonzentrationen eine größere ist.

### 3. Zink—Cadmium.

Das Schmelzdiagramm ist mehrmals bearbeitet worden. GAUTIER<sup>4</sup> nimmt an, daß die beiden Metalle rein nebeneinander auskristallisieren; er hat jedoch die eutektische Horizontale nur zwischen 24 und 50% Zink verfolgt. Da die Möglichkeit also vorlag, daß Zink und Cadmium in den Grenzkonzentrationen Mischkristalle bilden, hat HINRICHS<sup>5</sup> die Untersuchung wiederholt. Er findet eutektische Haltepunkte für das ganze Konzentrationsintervall; also wäre danach anzunehmen, daß keine Mischkristallbildung vorliegt. — Diesem Be-

<sup>1</sup> CALVERT und JOHNSON. *Dingl. Polyt. Journ.* 152 (1859), 134.

<sup>2</sup> KURNAKOW und ŽEMCZUŻNY, *Z. anorg. Chem.* 60 (1908), 31.

<sup>3</sup> LE CHATELLIER, *Contribution à l'étude des alliages*, p. 456.

<sup>4</sup> GAUTIER, *Contribution à l'étude des alliages* 1901, p. 93.

<sup>5</sup> HINRICHS, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 415.

funde stehen jedoch Angaben von KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY<sup>1</sup> entgegen. Diese Forscher finden, daß 0.8% Cadmium in Zink und andererseits 1.5% Zink in Cadmium löslich sind. Es bedarf also die Frage über das Verhalten dieses Systems neuer Untersuchungen.

Das elektrische Leitfähigkeitsdiagramm ist von MATTHIESSEN<sup>2</sup> bearbeitet worden. Es findet für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Volumkonzentration nur angenäherte Linearität. Nach dem

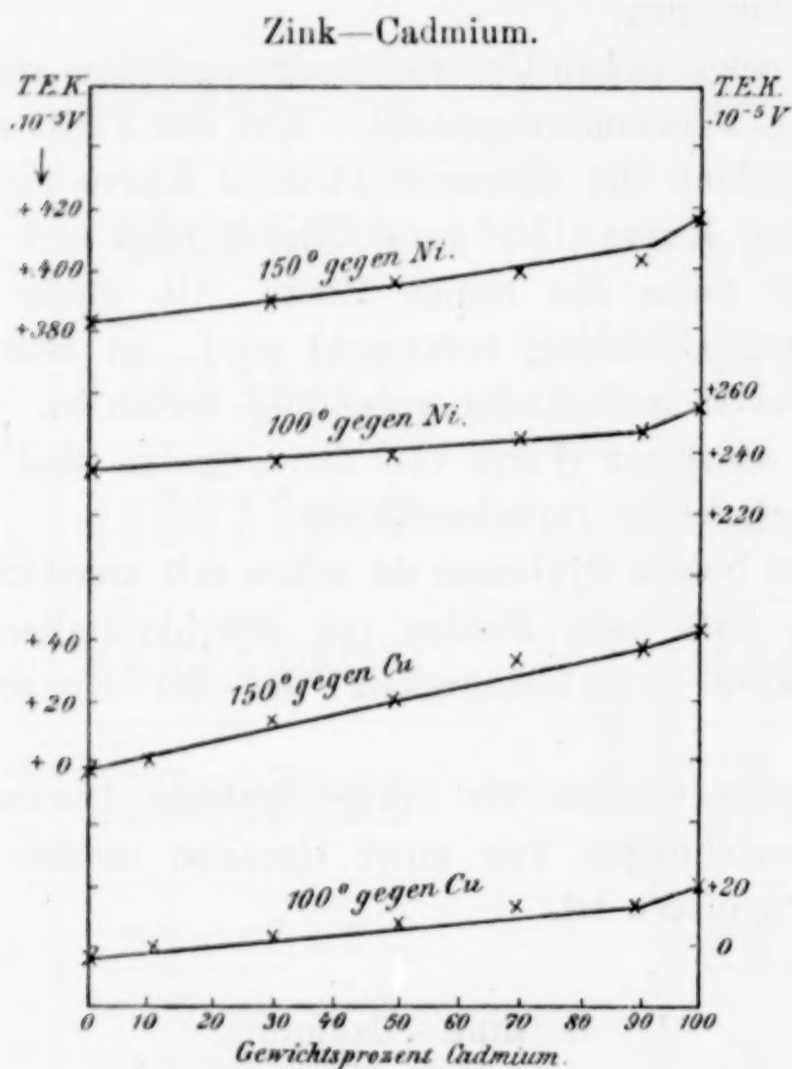


Fig. 4.

eben erwähnten Resultat von KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY wäre es möglich, daß die hier zu konstatierende Erniedrigung der Leitfähigkeit durch das Vorhandensein von Mischkristallen in den Grenzkonzentrationen hervorgerufen wird.<sup>3</sup>

Aus der thermoelektrischen Untersuchung (Fig. 4, Tab. 5 u. 6) ist nun folgendes zu entnehmen. Die T.E.K.-Kurve von 0—90% Cadmium ist eine Gerade; von 90% Cadmium an hat die Kurve

<sup>1</sup> KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY, 60 (1908), 32 Anmerkung.

<sup>2</sup> MATTHIESSEN, l. c.

<sup>3</sup> Das Härte-diagramm von SSAPOSHINKOW und SACHAROW, *Journ. russ. chem. Ges.* 39 (1907), 647 u. 907, eignet sich nicht zum Vergleich, da es einen anormalen Verlauf der Härtekurve aufweist.



jedoch einen viel steileren Verlauf. Wir müssen also annehmen, daß Cadmium imstande ist, Zink bis zu einem gewissen Grade — vielleicht, wie KURNAKOW und ŻEMCZUŻNY annehmen, bis zu 1.5% zu lösen. Eine Erniedrigung der T.E.K. auf der Seite des Zinks konnte nicht konstatiert werden.

#### 4. Blei—Zinn.

Trotzdem das Zustandsdiagramm Blei—Zinn von vielen Forschern bearbeitet worden ist, ist das System noch nicht in allen Punkten

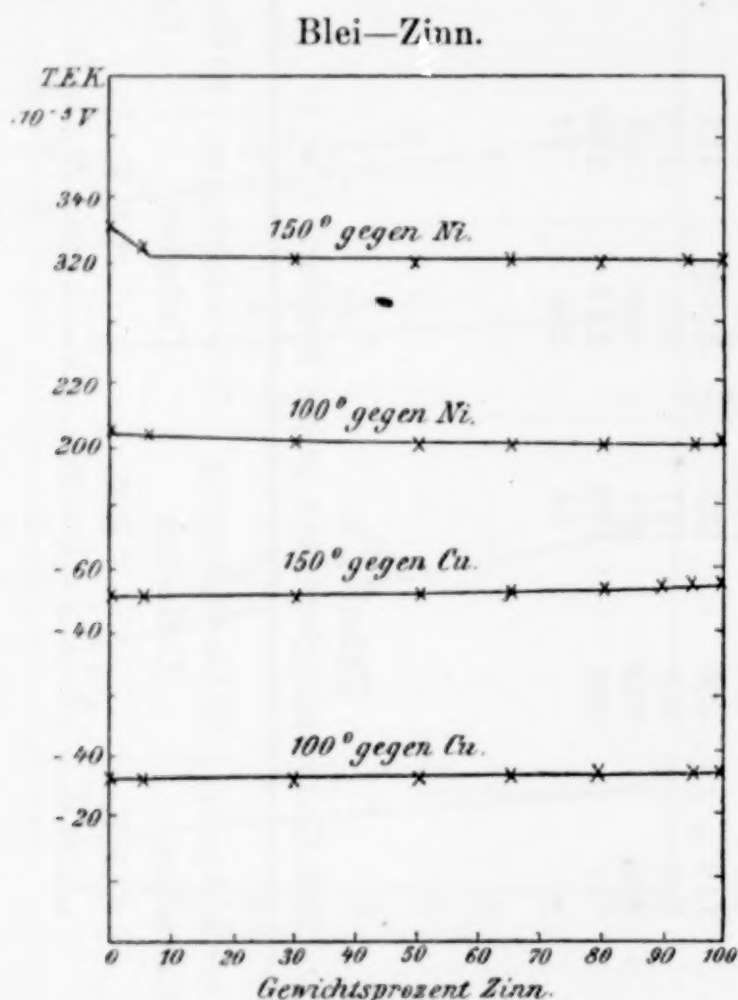


Fig. 5.

geklärt. Im folgenden möchte ich nur die neuesten Forschungsergebnisse erwähnen.<sup>1</sup> Kurz nach dem Erstarren ist eine geringe Löslichkeit von Blei in Zinn und eine größere von Zinn in Blei wohl einwandfrei festgestellt worden. Bei tieferen Temperaturen findet jedoch eine Entmischung der festen Lösung statt, indessen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden, bis zu welchen Konzentrationen die Entmischungen gehen.

<sup>1</sup> STOFFEL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 138. — KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **37** (1905), 579. — DEGENS, Dissertation DELFT. — ROSENHAIN und TUCHER, *Proc. Royl. Soc. London* **81** (1908), 333. — GUERTLER, *Z. f. Elektrochem.* **15** (1908), 125 u. 953.

T.E.K. der Blei-Zinnlegierungen gegen Nickel.  $t_1 = 0^\circ$ .

Tabelle 8.

T.E.K. der Blei-Zinnlegierungen gegen Kupfer.  $t_1 = 0^{\circ}$ .

[illegible]

Das elektrische Leitfähigkeitssystem von Zinn und Blei ist von MATTHIESSEN<sup>1</sup> und ROBERTS-AUSTEN<sup>2</sup> bearbeitet worden. Die Leitfähigkeit ist nach MATTHIESSEN eine lineare Funktion von der Volumkonzentration. Dahingegen hat die von ROBERTS erhaltene Kurve eine schwach gebogene Gestalt, aus der man immerhin auf das Vorhandensein von Mischkristallen schließen könnte. Vielleicht kann der Unterschied beider Kurven durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeiten bei der Darstellung der Legierungen erklärt werden. Bei langsamer Abkühlung wird den Mischkristallen die Möglichkeit gegeben in ihre Komponenten zu zerfallen; wird dagegen schnell abgekühlt, so findet die feste Lösung keine Zeit bei der hohen Temperatur sich umzuwandeln, und bei tieferen Temperaturen ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, um die Umwandlung zu ermöglichen. (Es liegt im letzteren Falle kein stabiles Gleichgewicht vor.)

Die Ergebnisse der thermoelektrischen Untersuchung sind in Fig. 5 und Tabelle 7 und 8 zusammengestellt. Die T.E.K.-Kurven sind, mit Ausnahme der Kurve 150° gegen Nickel, linear. Der schwache Abfall der obersten Kurve deutet jedoch auf eine geringe Mischbarkeit auf der Seite des Bleis hin. Dies Resultat würde im Einklang mit dem Befunde der thermischen Analyse stehen, wonach bei Temperaturen etwa oberhalb 140° feste Lösungen von Zinn und Blei nachweisbar sind. Allerdings hätte sich auch bei 150° gegen Kupfer ein schwacher Knick auf der Bleiseite zeigen müssen. Jedoch konnte dieser auch bei einer Wiederholung dieser Versuche nicht erhalten werden.

### 5. Wismut—Cadmium.

Das Schmelzdiagramm Wismut—Cadmium ist von KOPP<sup>3</sup> bearbeitet worden. Aus seinen Angaben folgt im wesentlichen Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande. Seine Resultate gestatten doch nicht einwandfrei zu entscheiden, ob sich die beiden Metalle in den Grenzkonzentrationen mischen oder nicht. STOFFEL<sup>4</sup> hat gleichfalls das System untersucht; aus seinen Ergebnissen folgert er auf Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande. In dem von ihm gegebenen Diagramm hat STOFFEL jedoch die eutektische Horizontale

<sup>1</sup> MATTHIESSEN l. c.

<sup>2</sup> ROBERTS-AUSTEN l. c.

<sup>3</sup> KOPP l. c.

<sup>4</sup> STOFFEL, *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 148.

Tabelle 9.  
T.E.K. der Wismut-Cadmiumlegierungen gegen Nickel.  $t_1 = 0^\circ$ .

Wismut rein		5 Gewichtspr. Cadmium		10 Gewichtspr. Cadmium		25 Gewichtspr. Cadmium		40 Gewichtspr. Cadmium		70 Gewichtspr. Cadmium		90 Gewichtspr. Cadmium		Cadmium rein	
$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
150	-667	127.5	-420	125	-313	128.5	-130	129	+8	138	+180	128	+240	144	+400
144	650	125	413	124	310	125	127	125	7.5	125	162	125	234	129	350
130.5	600	120	400	119.5	300	118.5	120	120	7	115	150	114.5	200	125	337
125	577	113	380	115	290	108	110	106	5	107	140	100	189	114	300
118.5	550	106.2	360	110.8	280	100	101	100	ca. 4	100	130	95	180	100	255
106.5	500	100	342	102.5	260	99	100	75	ca. 2	76.5	100	79	150	98.7	250
100	471	92.8	320	100	254	77.5	80			75	93	75	140	81.5	200
95	450	87	300	98.5	250	75	77							75	179
83	400	80.6	280	90.3	230										
75	362	75	262	77.8	200										
72	350			75	194										

Tabelle 10.  
T.E.K. der Wismut-Cadmiumlegierungen gegen Kupfer.  $t_1 = 0^\circ$ .

Wismut rein		5 Gewichtspr. Cadmium		10 Gewichtspr. Cadmium		25 Gewichtspr. Cadmium		40 Gewichtspr. Cadmium		70 Gewichtspr. Cadmium		90 Gewichtspr. Cadmium		Cadmium rein	
$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
135	-1050	137	-780	129	-620	132	-450	131.2	-310	137	-140	129.5	-60	128	+30
128	1000	135	770	125	604	125	425	127	300	126.8	130	125	58	125	28.8
125	975	131	750	123.8	600	117	400	125	296	125	128	121	56	117	25
122	950	127	730	118.5	580	101.5	350	114.1	270	118	120	110.2	50	105	20
116	900	125	717	111.5	550	100	346	105.9	250	109.8	110	103	46	100	18
109.5	850	121.8	700	100.8	500	87	300	100	235	101.5	100	100	44	93	15
102	800	112.5	650	100	496	75	210	93.6	220	100	98	92.8	40	81	10
100	785	103.5	600	97	480	72	200	85.5	200	93.2	90	84.5	35	75	ca. 8
95.5	750	100	577	90.5	450			77.5	180	85	80	76	30		
89	700	95.2	550	80.5	400			75	173	76.8	70	75	29.5		
82.5	650	86.8	500	75	372					75	68				
76	600	78.4	450												
75	592	75	423												
		70	400												

nicht eingezeichnet, so daß es immerhin zweifelhaft ist, ob nicht doch begrenzte Mischbarkeit vorliegt. Aus diesem Grunde sind von mir die Abkühlungskurven der Legierungen mit 5, 10, 25% und mit 90 und 95% Cadmium bestimmt worden. Bei sämtlichen Konzentrationen zeigten sich eutektische Haltepunkte. Die Zeitdauer der-

Wismut—Cadmium.

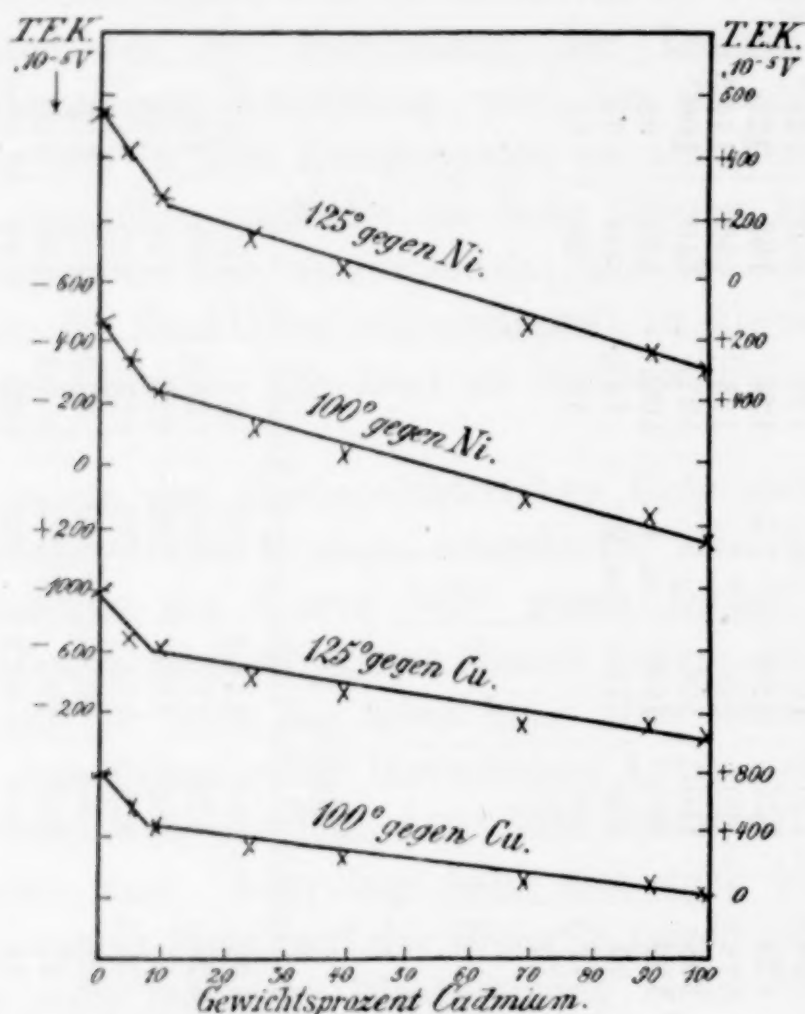


Fig. 6.

selben wurden in bekannter Weise in ein Koordinatensystem eingetragen und es ergab sich, daß die Verbindungslinie der Spitzen, der die Dauer der Haltezeiten darstellenden Geraden, einerseits beim reinen Cadmium die Konzentrationsachse schneidet, andererseits jedoch bei etwa 2% Cadmium. Es ist also möglich, daß Cadmium bis zu dieser Konzentration in Wismut löslich ist.

Weder elektrische Leitfähigkeit noch Härte dieses Systems sind bestimmt worden. Wismut ist jedoch als Metall bekannt, welches in starkem Maße befähigt ist Mischkristalle zu bilden. Zu diesem Ergebnis führen eine größere Anzahl von Leitfähigkeitsbestimmungen an Wismutlegierungen.

Durch den Befund der thermoelektrischen Untersuchung (vgl. Fig. 6 und Tabelle 9 u. 10) wird die Löslichkeit von Cadmium in

Wismut bestätigt. Wie die Figur zeigt, fällt von 0—10% Cadmium die thermoelektrische Kurve stark ab und verläuft dann geradlinig bis zum reinen Cadmium. Allerdings wird der Konzentrationsbereich, in dem sich Mischkristalle abscheiden, nicht so groß sein, wie sich aus den Untersuchungsergebnissen ergibt. Die T.E.K. der 5%-Cadmiumlegierung mußte entschieden geringer sein. Eine Neubestimmung dieses Wertes ergab jedoch innerhalb der Fehlergrenzen das nämliche Resultat wie bei der ersten Bestimmung.

## 6. Blei—Antimon.

ROLAND-GOSSELIN<sup>1</sup> und GONTERMANN<sup>2</sup> haben das Zustandsdiagramm dieses Systems bearbeitet. Der erste Forscher gibt nur

Blei—Antimon.

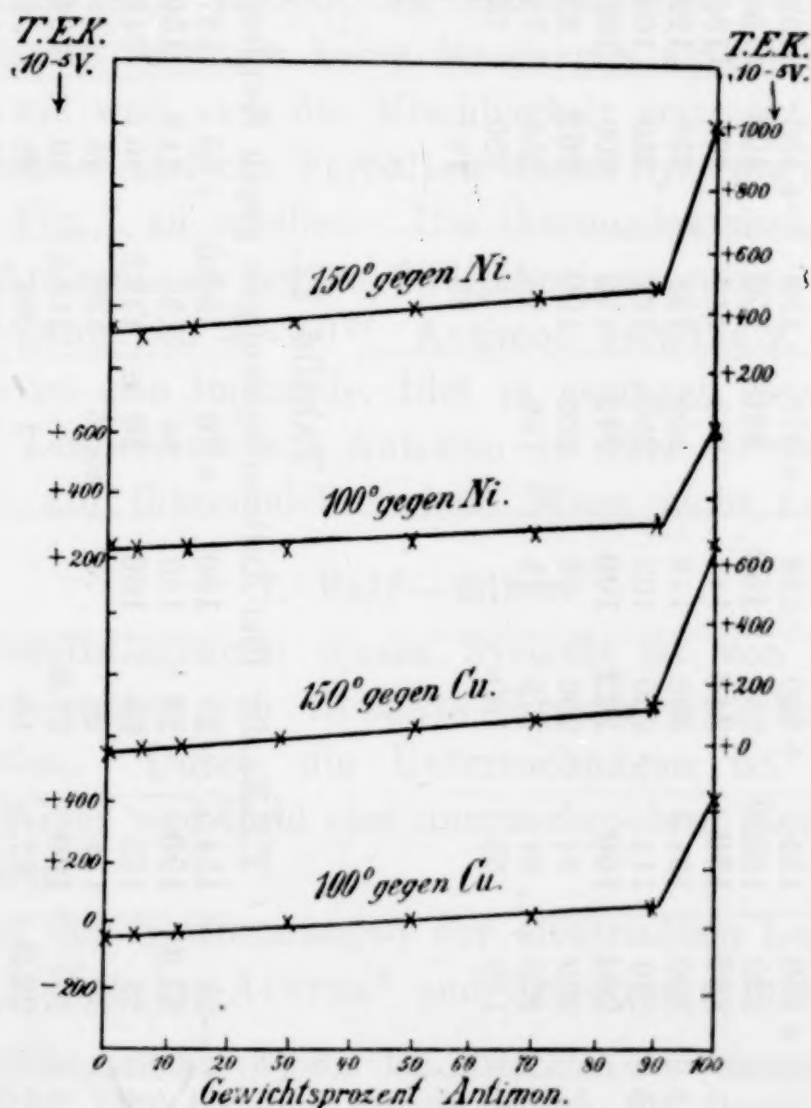


Fig. 7.

den Verlauf der primären Kristallisation an; über den Bereich des Eutektikums fehlen jegliche Angaben. GONTERMANN konnte jedoch

<sup>1</sup> ROLAND-GOSSELIN, Contribution à l'étude des alliages, Paris (1901), p. 107.

<sup>2</sup> GONTERMANN, Z. anorg. Chem. 55 (1907), 417.

Tabelle 11.

T.E.K. der Blei-Antimonlegierungen gegen Nickel.  $t_1 = 0^\circ$ .

Blei rein		5 Gewichtspr. Antimon		13 Gewichtspr. Antimon		30 Gewichtspr. Antimon		50 Gewichtspr. Antimon		70 Gewichtspr. Antimon		90 Gewichtspr. Antimon		Antimon rein	
$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
159	+ 350	161	+ 350	155	+ 360	154	+ 370	159	+ 450	151	+ 450	162	+ 530	157.5	+ 1050
150	332	152	330	150.5	350	150	360	150	423	150	447	159	520	150	1003
138	300	150	322	150	348	147	350	144	400	136	400	153	500	148.5	1000
117.5	250	140.5	300	131.5	300	119	300	128	350	120	350	150	490	135	900
100	206	119.5	250	111	250	103	250	122	330	104	300	140	450	121	800
97	200	100	204	100	223	100	242	112	300	100	288	125	400	107	700
75	150	98	200	91	200	84	200	100	262	88	250	110	350	100	645
		75.5	150	81	175	75	168	95	250	75	206	96	300	92	600
		75	148	75	160			78	200	73	200	82	250	78	500
								75	191			75	225	75	480

Tabelle 12.

T.E.K. der Blei-Antimonlegierungen gegen Kupfer.  $t_1 = 0^\circ$ .

Blei rein		5 Gewichtspr. Antimon		13 Gewichtspr. Antimon		30 Gewichtspr. Antimon		50 Gewichtspr. Antimon		70 Gewichtspr. Antimon		90 Gewichtspr. Antimon		Antimon rein	
$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^\circ$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
153	- 54	151	- 38	154.5	- 29	150	+ 20	150.5	+ 55	157	+ 80	156	+ 145	159	+ 690
150	53	150	37.6	150	28	130	15	150	54.6	150	75	152	140	150	650
143	50	142.5	35	135	25	100	10	139.5	50	143	70	150	137	139.5	600
130.8	45	126	30	111	20	75	ca. 6	129	45	113	50	148	135	129	550
125	43	108.5	25	100	17.6			118.5	40	100	40.5	144	130	118.5	500
118	40	100	22.3	87.5	15			108	35	99	40	136	120	107.5	450
105.8	35	92	20	77	13			100	31.5	91	35	120	100	100	414
100	33	75	15.5	75	12			97	30	83	30	112.5	90	97	400
90.5	30							84.5	25	75	25	100	75	86	350
77	25							75	21.5			95.7	70	75.5	300
75	24											86	60	75	295
												76	50		
												75	49		

eutektische Haltepunkte mit Ausschluss der Legierung mit 1% und 99% Antimon nachweisen. Aber aus der mikroskopischen Betrachtung der Schliffe glaubt er auch bei diesen Konzentrationen ein Eutektikum annehmen zu können. Es ist jedoch sehr schwierig, allein aus der mikroskopischen Betrachtung der Schliffe sichere Schlüsse über die Konstitution der Grenzkonzentrationen zu ziehen, deshalb bleibt immerhin die Möglichkeit vorhanden, daß eine geringe Löslichkeit der beiden Metalle vorliegt.

Die elektrische Leitfähigkeitskurve<sup>1</sup> von MATTHIESSEN<sup>2</sup> deutet nun auf das Vorhandensein von Mischkristallen in begrenzten Konzentrationen. Die Kurve zeigt auf der Bleiseite eine sehr geringe Erniedrigung, die vielleicht durch Versuchsfehler zu erklären ist, dagegen ist die Erniedrigung auf der Seite des Antimons ziemlich stark. Es läßt sich jedoch, da MATTHIESSEN zwischen 80 und 100 Volumprozent Antimon keine Messungen ausgeführt hat, nicht entscheiden, wie weit sich die Mischbarkeit erstreckt.

Das thermoelektrische Verhalten dieses Systems ist aus Tab. 11 und 12 und Fig. 7 zu ersehen. Die thermoelektrische Kurve zeigt vom reinen Antimon ab bis zu 90% Antimon, einen starken Abfall und verläuft dann von 90—0% Antimon geradlinig.

Antimon ist also imstande, Blei in geringen Mengen zu lösen, während die Löslichkeit von Antimon in Blei — wenn überhaupt vorhanden — auf thermoelektrischem Wege nicht nachweisbar ist.

## 7. Gold—Silber.

Das Schmelzdiagramm dieses Systems ist von HEYCOCK und NEVILLE<sup>3</sup> und später von ROBERTS-AUSTEN und KIRK-ROSE<sup>4</sup> bearbeitet worden. Durch die Untersuchungen ist zweifellos erwiesen, daß Silber und Gold eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden.

Auch aus den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von MATTHIESSEN,<sup>5</sup> ROBERTS-AUSTEN<sup>6</sup> und STROUDHAL und BARUS<sup>7</sup> folgt,

<sup>1</sup> Die Leitfähigkeitskurve zeigt bei etwa 50 Volumprozent Antimon einen schwachen Knick. Eine Deutung konnte jedoch für diesen Knick bis jetzt nicht gefunden werden.

<sup>2</sup> MATTHIESSEN l. c.

<sup>3</sup> HEYCOCK und NEVILLE, *Philos. Trans.* 189 (1897), 67.

<sup>4</sup> ROBERTS-AUSTEN und KIRK-ROSE, *Chem. News* 87 (1903), 2.

<sup>5</sup> MATTHIESSEN l. c.

<sup>6</sup> ROBERTS-AUSTEN, *Philos. Mag.* [5] 8 (1879), 57. 551.

<sup>7</sup> STROUDHAL und BARUS, Abhandlg. Kgl. Böhm. Ges. d. Wissenschaften, math. Kl. [6] 12 (1884).

daß Gold und Silber sich in allen Verhältnissen mischen. Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration ergibt die bekannte U-förmige Kurve.

Das Härtediagramm der Gold- und Silberlegierungen ist von KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY<sup>1</sup> ausgearbeitet worden. Auch hier ergibt sich für die Härte in Abhängigkeit von der Konzentration eine

Gold—Silber.

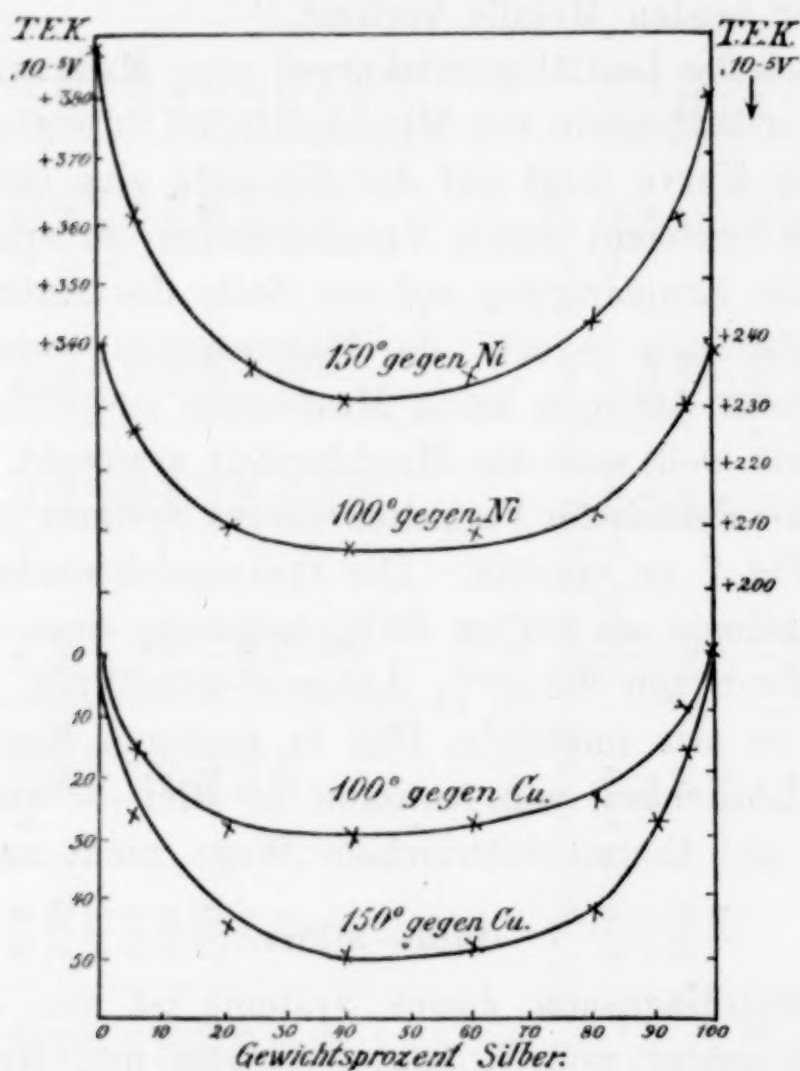


Fig. 8.

U-förmige Kurve, die allerdings weniger stark gekrümmt ist, als die Leitfähigkeitskurve.

Die thermoelektrischen Messungen dieses Systems sind in Fig. 8 und Tabelle 13 und 14 zusammengestellt. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die T.E.K.-Kurve ganz analog der elektrischen Leitfähigkeitskurve ist.

Dieselbe fällt durch geringen Zusatz der zweiten Komponente stark ab und ist in den mittleren Konzentrationen ziemlich flach. Der Scheitelpunkt der Kurve liegt bei etwa 40% Silber. Bei dieser Konzentration hat die T.E.K. gegen Nickel den kleinsten, und gegen

<sup>1</sup> KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY l. c.

Tabelle 13.

T.E.K. der Gold-Silberlegierungen gegen Nickel.  $t_1 = 0^\circ$ .

Gold rein		5 Gewichtspr. Silber		20 Gewichtspr. Silber		40 Gewichtspr. Silber		60 Gewichtspr. Silber		80 Gewichtspr. Silber		95 Gewichtspr. Silber		Silber rein	
$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
154.5	+400	162	+390	155	+350	158	+350	155	+350	158	+360	153	+370	150	+380
150.5	390	154	370	151	340	150	330	151.5	340	150	343	150	360	147	370
150	388	150	360	150	337	146	320	150	336	134	300	146	350	140.5	350
139	350	146.5	350	143	320	137.5	300	147	330	115	250	126	300	122.5	300
132.5	330	128	300	136	300	117.5	250	135	300	111	240	108	250	104.5	250
126.2	310	109	250	116	250	108.5	230	114	250	100	212	100	230	100	239
125	300.4	100	226	108	230	100	206	101	210	96	200	88	200	96.5	230
103	300	90	200	104	220	96.5	200	100	208	87	180	80	180	85	200
104	250	75	160	100	210	75.4	150	96.5	200	75	150	75	172	75	175
100	240	71	150	95.5	200	75	148	75.3	150			72	160		
86	200			75	150										
75	173														

Tabelle 14.

T.E.K. der Gold-Silberlegierungen gegen Kupfer.  $t_1 = 0^\circ$ .

Gold rein		5 Gewichtspr. Silber		20 Gewichtspr. Silber		40 Gewichtspr. Silber		60 Gewichtspr. Silber		80 Gewichtspr. Silber		95 Gewichtspr. Silber		Silber rein	
$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2^0$	T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
150	+3	170	-30	155.5	-47	153.5	-51	158	-50	156	-45	154	-17	150	ca. 0
100	ca. 2	166	29	150	45	151	50	150	47	150	43	150	16.2	100	
75	ca. 1	150	26	147	44	150	49.5	144	45	142	40	143	15	75	
		146	25	135.5	40	139	46	131	40	126	35	126	13		
		135	23	125	37	137	45	117.5	35	111	30	117	12		
		125	21	120	35	125	40	105	30	105	28	100	10		
		120.5	20	105	30	112	35	100	28	100	26.3	92	9		
		100	16	100	29	100	30	92	25	99	26	83	8		
		95	15	89	25	88	25	79	20	90	23	75	7		
		75	11	75	20.7	75	20	75	18.5	80	20				
				74	20					75	18				

Kupfer den größten Wert. Der Grund für diese Erscheinung liegt natürlich in der thermoelektrischen Stellung, die die in Frage kommenden Metalle Nickel, Kupfer, Silber, Gold und die verschiedenen Gold-Silberlegierungen gegeneinander einnehmen.

Das Maximum wird entstehen, wenn die T.E.K. des Vergleichsmetalls (in diesem Falle Kupfer), gegenüber der nach der Mischungsregel aus den Komponenten zu berechnenden T.E.K., positiv ist.

Das Minimum wird dahingegen eintreten, wenn das Vergleichsmetall (in diesem Falle Nickel) gegenüber der Legierung, die in der T.E.K.-Kurve im Scheitelpunkt liegt, thermoelektrisch negativ ist.

Das wesentliche hier ist jedoch der Umstand, daß die Gestalt der Kurve stets dieselbe ist.

Vergleicht man die Härte-, elektrische Leitfähigkeits- und die thermoelektrische Kurve miteinander, so erkennt man, daß die Zunahme der Härte, des elektrischen Widerstandes und der T.E.K. eng miteinander verknüpft sein müssen und daß in allen drei Fällen diese Zunahme auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist — nämlich auf die Bildung von Mischkristallen.

### 8. Gold—Kupfer.

ROBERTS-AUSTEN und KIRKE-ROSE<sup>1</sup> haben das Schmelzdiagramm dieses Systems bearbeitet und fanden eine große Mischungslücke von 27—82% Kupfer. Eine Neubearbeitung von KURNAKOW und ŽEMČUŽNY<sup>2</sup> ergab jedoch die völlige Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.

In voller Übereinstimmung hiermit steht das von MATTHIESSEN<sup>3</sup> ausgearbeitete elektrische Leitfähigkeitsdiagramm. Trägt man die Werte für die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration, in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine U-förmig gekrümmte Kurve.<sup>4</sup>

Die Härteuntersuchungen dieses Systems wurden ebenfalls von KURNAKOW und ŽEMČUŽNY<sup>5</sup> vorgenommen. Sie erhalten wiederum eine U-förmige Kurve, deren Maximum bei der gleichen Konzentration, wie das der elektrischen Leitfähigkeitskurve, liegt.

<sup>1</sup> ROBERTS-AUSTEN und KIRKE-ROSE, *Proc. Roy. Soc. London* **67** (1901), 105.

<sup>2</sup> KURNAKOW und ŽEMČUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 119.

<sup>3</sup> MATTHIESSEN l. c.

<sup>4</sup> Vgl. hierzu RUDOLFI, *Phys. Zeitschr.* **9** (1908), 198.

<sup>5</sup> KURNAKOW und ŽEMČUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 14.

Das thermoelektrische Diagramm (vgl. Fig. 9 und Tabelle 15 und 16) zeigt uns Kurven von dem gleichen Typus wie die beiden eben besprochenen. Nur sind bei diesem System die Kurven etwas flacher; dies tritt besonders bei der Kurve für  $100^\circ$  hervor. Das Maximum (bzw. Minimum, siehe vorhergehendes System) liegt auch, wie beim Gold-Silberdiagramm etwas nach der Seite des Goldes verschoben. Für Härte, elektrischen Widerstand und T.E.K. ergeben sich also wieder genau dieselben Kurven.

### 9. Kupfer—Nickel.

Durch GUERTLER und TAMMANN<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß die Legierungen dieses Systems aus einer ununterbrochenen Reihe von

Kupfer—Nickel.

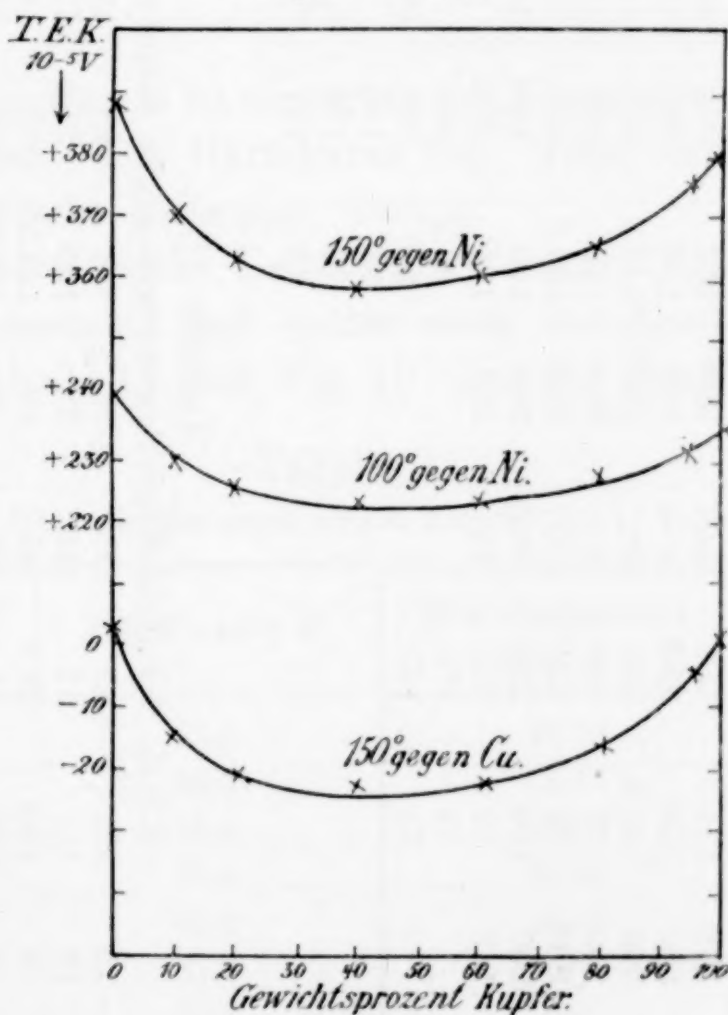


Fig. 9.

Mischkristallen bestehen. Zu demselben Resultat gelangen KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY.<sup>2</sup>

Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Nickellegierungen

<sup>1</sup> GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906).

<sup>2</sup> KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 151.



bestimmten FEUSNER und LINDECK.<sup>1</sup> Die von ihnen ermittelte Leitfähigkeitskurve zeigt genau denselben Charakter wie die Kurven der vorigen zwei Systeme. Hierdurch wird das Ergebnis der thermischen Analyse bestätigt.

Kupfer—Nickel.

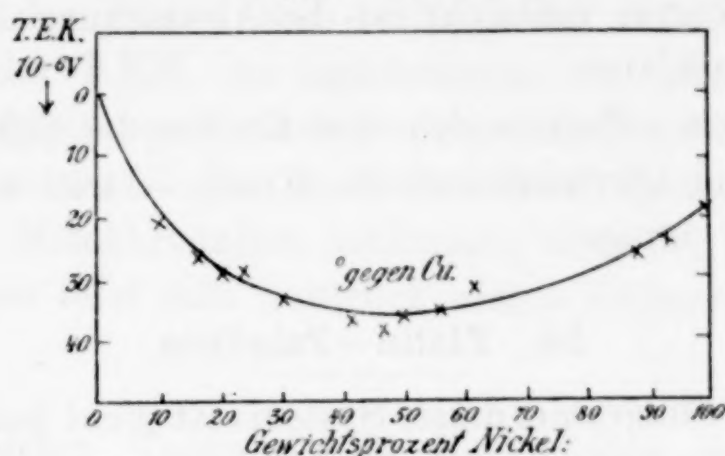


Fig. 10.

Das Härtediagramm ist wiederum von KURNAKOW und ZEMCZUŻNY<sup>2</sup> bearbeitet worden. Die Härtekurve hat, wenn auch nicht so ausgeprägt, die typische U-förmige Gestalt.

Die thermoelektrische Leitfähigkeit dieser Legierungen ist von FEUSNER und LINDECK<sup>1</sup> und später noch von ENGLISCH<sup>3</sup> bestimmt worden. In Tabelle 17 und Fig. 10 sind die Resultate der beiden

Tabelle 17.

T.E.K. der Kupfer-Nickellegierungen gegen Kupfer für 1° C Temperaturdifferenz.

Gewichtsprozent Nickel	T.E.K. · 10 <sup>-6</sup> V.	Gewichtsprozent Nickel	T.E.K. · 10 <sup>-6</sup> V.
10.04	21.8	49.36	35.8
16.01	26.3	56.37	35.0
20.04	29.1	62.02	31.3
24.07	29.1	89.46	26.9
29.94	33.5	93.66	23.5
41.25	37.9	100	19.5
46.18	39.3		

ersten Forscher wiedergegeben. Die Werte gelten für 1° C Temperaturdifferenz innerhalb des Intervalls von 20—60° C. Sie wurden in der Weise bestimmt, daß die Enden der zu untersuchenden

<sup>1</sup> FEUSNER und LINDECK, Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 2 (1895), 501.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> ENGLISH, Ann. d. Phys. u. Chem. 50 (1893), 109.

Drähte mit angelöteten Kuperdrähten, welche zu einem Galvanometer führten, in zwei verschieden temperierte Ölbäder tauchten.

Man ersieht aus dem Diagramm die stark gebogene Kurve, die für das Vorhandensein einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen spricht. Der Wert für 62.02% Nickel liegt allerdings nicht auf der Kurve, vielleicht ist die Abweichung durch einen Versuchsfehler zu erklären.

Die Analogie zwischen den drei Kurven — elektrischer Widerstand, Härte und thermoelektrische Kraft — tritt auch bei diesem System deutlich zutage.

### 10. Platin—Paladium.

Das Schmelzdiagramm dieses Systems ist nicht bearbeitet worden, dahingegen ist die elektrische Leitfähigkeit von zwei Konzentrationen

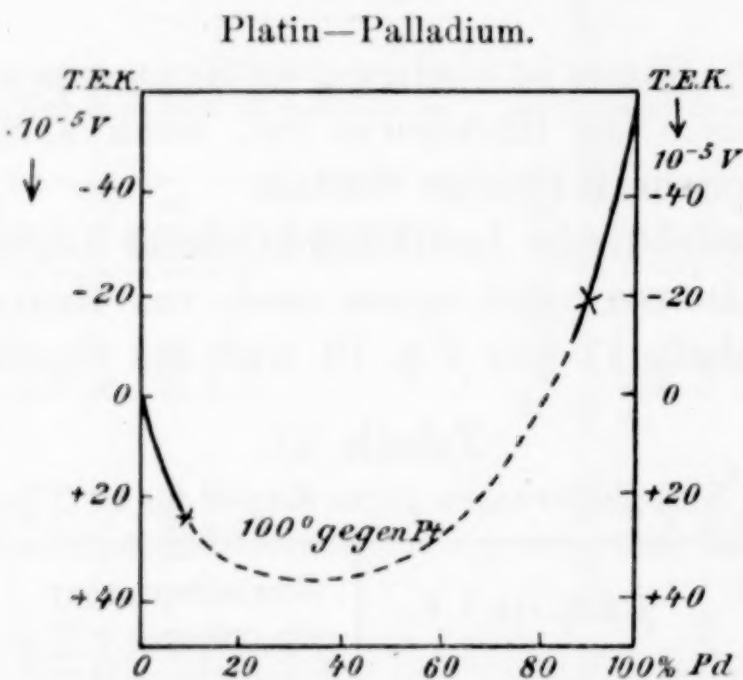


Fig. 11.

bestimmt worden. Aus diesen Bestimmungen geht eine starke Leitfähigkeitserniedrigung hervor; wir müssen also auf das Vorhandensein von Mischkristallen schließen. Überhaupt ist in der ganzen

Tabelle 18.

T.E.K. der Platin-Palladiumlegierungen gegen Platin.  $t_1 = 0^\circ$ .

Gewichtsprozent Palladium	$t_2 = 100^\circ$ T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.	$t_2 = 200^\circ$ T.E.K. $\cdot 10^{-5}$ V.
10	+26	+62
90	-19	-31
100	-56	-120

Platingruppe die Neigung, feste Lösungen zu bilden, stark ausgeprägt.

Es liegen von diesem System auch einige Werte für die T.E.K. gegen Kupfer vor. Die Beobachtungen von HOLBORN und DAY<sup>1</sup> sind in Tabelle 18 und Fig. 11 zusammengestellt.

Sowohl an der Platin- wie auch an der Paladiumseite ist ein starker Abfall der T.E.K. zu konstatieren, der ebenso ausgeprägt ist, wie bei den typischen Systemen mit ununterbrochenen isomorphen Gemischen. Man muß also auch für dieses System auf das Vorhandensein von Mischkristallen schließen; über den Konzentrationsbereich derselben läßt sich natürlich nichts Näheres aussagen.

In den letzten Tagen ist in Berlin eine Dissertation von W. HAKEN,<sup>2</sup> die sich ebenfalls mit der Thermoelektrizität von Legierungen beschäftigt, erschienen. HAKEN hat hauptsächlich Legierungen untersucht, die Verbindungen enthalten, jedoch auch einige andere Systeme berücksichtigt. Er kommt durch seine Untersuchungen zu dem Resultate, daß die bei Legierungen auftretenden Verbindungen auf der Kurve der Thermokräfte als singulärer Punkt deutlich zum Ausdruck kommen. Weiterhin führt der Verfasser an, daß der Verlauf der Kurven zwischen Verbindungen und Komponenten ein kontinuierlicher sei und zwar präge sich im allgemeinen das Auftreten von Mischkristallen durch eine starke Krümmung der entsprechenden Kurven aus, während beim Vorliegen von Nichtmischbarkeit im festen Zustande die Kurven einen weniger stark gekrümmten Verlauf zeigen.

Den Ansichten des Verfassers über die Thermokräfte von Legierungen mit Mischkristallen stimme ich bei, jedoch im Falle der Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande gelangt man durch meine Untersuchungen zu einem anderen Resultat. In diesem Falle ist der Verlauf der thermoelektrischen Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration der Legierungen ein gradliniger. Dies abweichende Resultat von HAKEN ist durch die Kompliziertheit der von ihm studierten Systeme zu erklären. Auch bei den vom Verfasser ausgearbeiteten Leitfähigkeitssystemen zeigen sich zum Teil Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Kurven, verglichen mit den Aussagen

<sup>1</sup> HOLBORN und DAY, *Ann. Phys.* [4] 2 (1900), 505.

<sup>2</sup> W. HAKEN, Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen. Dissertation, Berlin 1910.

der betreffenden Schmelzdiagramme. Diese Abweichungen sind vielleicht dadurch zu erklären, daß die betreffenden Legierungen im festen Zustande teilweise anders zusammengesetzt sind, als aus den betreffenden Schmelzdiagrammen hervorgeht (Reaktionen im festen Zustande).

Dieser Punkt ist jedoch nicht der wesentlichste der HAKENschen Arbeit. Am wichtigsten ist der anfangs erwähnte Befund,

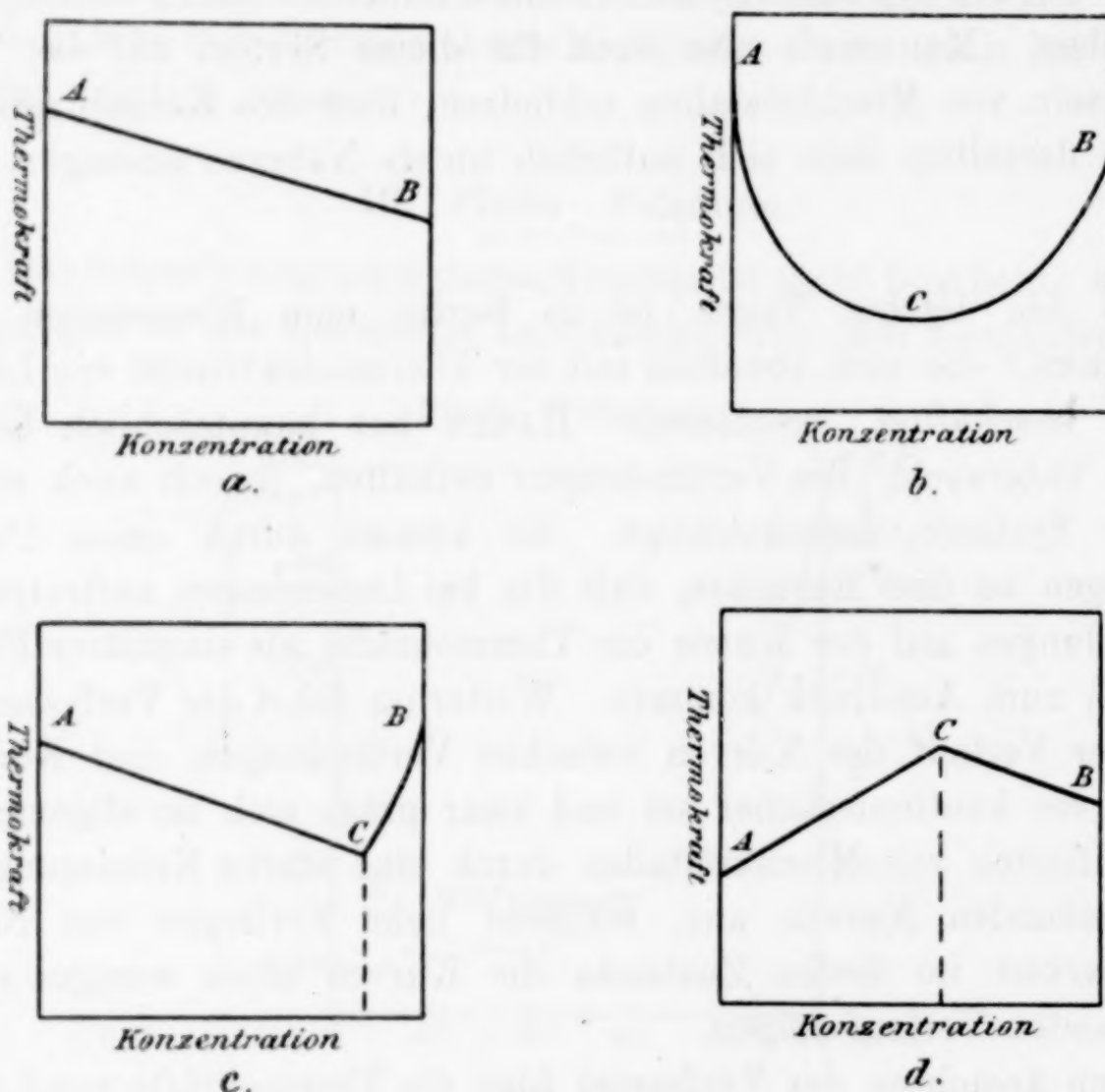


Fig. 12.

daß Verbindungen auf der Thermokurve als Spitzen zum Ausdruck kommen.

Mit Zuhilfenahme dieses Resultates lassen sich aus meiner Arbeit über die T.E.K. in Abhängigkeit von der Konstitution der Legierungen folgende Aussagen machen (vgl. Fig. 12).

1. Mischen sich die beiden Komponenten einer binären Legierung A und B im kristallisierten Zustande nicht, so erhält man für die thermoelektrische Kraft in Abhängigkeit von der Konzentration eine gerade Linie (Fig. 12, a).

2. Bilden die beiden Komponenten A und B eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, bestehen also die erstarrten

Legierungen aus homogenen Kristallen von der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, so erhält man für die thermoelektrische Kraft eine U-förmig gebogene Kurve, wie sie Fig. 12 *b* zeigt.

3. Besteht die Legierung nur in beschränkten Konzentrationen aus Mischkristallen, so veranschaulicht Fig. 12 *c* diesen Fall. Das Stück *BC* wird durch das Auftreten von Mischkristallen verursacht, während das geradlinige Stück *CA* die Änderung der thermoelektrischen Kraft in Abhängigkeit von der Konzentration von Konglomeraten des gesättigten Mischkristalls *C* und der reinen Komponente *A* darstellt. Natürlich konnte auch *B* in *A* löslich sein, wodurch sich ebenfalls bei *A* ein entsprechender Abfall der Kurve zeigen würde.

4. Bilden endlich die beiden Komponenten *A* und *B* eine Verbindung von der Zusammensetzung der Punkte *C*, so erhält man idealisiert eine Kurve, wie sie durch Fig. 12 *d* dargestellt wird. Treten in diesem Falle noch Mischkristalle auf, so wird die thermoelektrische Kurve entsprechend Fall 2 und 3 modifiziert.

Vergleichen wir dieses Ergebnis mit den anfangs der Arbeit für die elektrische Leitfähigkeit und Härte angeführten Regelmäßigkeiten, so sehen wir, daß wir in allen drei Fällen zu denselben Gesetzmäßigkeiten gelangen. Theoretisch konnte der Zusammenhang zwischen diesen drei Eigenschaften der Legierungen bis jetzt noch nicht erklärt werden; daß ein solcher vorhanden ist, ist wohl zweifellos.

Vielleicht würde durch genaues Studium der Wärmeleitfähigkeit der Legierungen dieser Frage zur Entscheidung gebracht werden können.<sup>1</sup>

Über die praktische Anwendung der Legierungen zur Konstruktion von Thermoelementen und Thermosäulen sei noch folgendes bemerkt:

Für große Potentialdifferenzen kommen hauptsächlich Legierungen, die Verbindungen enthalten, in Betracht. Da diese Legierungen jedoch sehr brüchig sind, werden sie für Thermoelemente kaum anzuwenden sein; dahingegen sind sie für Thermosäulen zu empfehlen.

Will man für Thermoelemente Legierungen verwenden, die mit Metallen bzw. Legierungen kombiniert, große Potentialdifferenzen

<sup>1</sup> Vgl. LIEBENOW, *Pogg. Ann.* 68 (1899), 316 und FOURNIER D'ALBE, Die Elektronentheorie, übersetzt von HERWEG.

zeigen, so sind Legierungen mit Mischkristallen zu verwenden. Diese sind in der Regel haltbar und nicht brüchig. Zeigen jedoch die, die Legierung bildenden Komponenten an und für sich schon eine grofse Sprödigkeit, wie dies bei Antimon und Wismut der Fall ist, so eignen sich Legierungen, die diese Komponenten enthalten, auch nicht zu Thermoelementen.

Die Erfahrung hat schon längst dahin geführt, für Thermoelemente und Thermosäulen in diesem Sinne Legierungen zu verwenden, ohne die Gesetzmäfsigkeiten, die sich aus den thermoelektrischen und sonstigen Eigenschaften der Legierungen ergeben, zu kennen.

---

Zum Schlufs möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Professor Dr. KÖNIG für sein freundliches Entgegenkommen, Überlassung eines Arbeitsplatzes und der notwendigen Apparate, zu danken.

*Giessen, im Februar 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1910.

---

## Mischkristalle von Silbersulfat und Silberbichromat.

Von

R. G. VAN NAME und ROWLAND S. BOTHWORTH.<sup>1</sup>

Im Jahre 1891 beschrieb RETGERS<sup>2</sup> einen Versuch, Mischkristalle von Silberchromat und -sulfat herzustellen durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung der beiden Salze. Die beiden Silbersalze kristallisierten getrennt und es wurden keine Mischkristalle erhalten. Das Versagen dieses Versuches läßt es zweifelhaft erscheinen, ob das Sulfat und das normale Chromat des Silbers in merklichem Grade die Eigenschaft besitzen, Mischkristalle miteinander zu bilden, besonders auch deswegen, weil RETGERS keine Mischkristalle der entsprechenden Natriumsalze erhalten konnte.

Wir haben jedoch gefunden, daß aus hinreichend sauren Lösungen, deren Verhältnis Chromat zu Sulfat innerhalb gewisser enger Grenzen liegt, sich gut entwickelte Kristalle abscheiden, deren Farben von blafsgelb durch orange und mennigfarben bis zu tiefem scharlach gehen, je nach dem Wert des soeben erwähnten Verhältnisses. Die Analyse dieser Kristalle zeigt, daß sie aus Silberbichromat und normalem Silbersulfat in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Da diese Mischkristalle, soweit wir sehen, bisher nicht beschrieben worden sind, schien es wünschenswert, die folgende kurze Untersuchung ihrer Eigenschaften vorzunehmen.

Eine Reihe von Kristallisationen führten wir bei 25° aus, wobei wir mit Lösungen derselben Gesamtacitität von etwa  $\frac{1}{4}$ -Normalität arbeiteten, die aber verschiedene Mengen der beiden Säuren enthielten. Die Änderung der durch die Kristallisation bedingten Konzentration hielt man so niedrig wie möglich, indem man bei jedem Versuch ein großes Volumen der Lösung, nämlich 2 Liter benutzte und die Verhältnisse so wählte, daß das Gleichgewicht erreicht war, wenn sich eine geringe Menge der Kristalle, gewöhnlich weniger als 3 g, gebildet hatte. Wie sich später zeigen wird,

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 52.

*Z. anorg. Chem.* Bd. 67.

treten Mischkristalle nur auf, wenn das Molekularverhältnis von  $\text{SO}_4:\text{Cr}_2\text{O}_7$  in der Lösung ungefähr 99:1 ist. Eine Zunahme der Menge von  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  gab nur reine Kristalle von Silberbichromat, so daß die Untersuchung chromsäurereicherer Lösungen nicht nötig war. Es war demnach möglich, eine hinreichende Abstufung der Konzentration des Bichromats für alle erforderlichen Versuche herzustellen, indem man verschiedene Mengen von Silberchromat in demselben Volumen von angewärmter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt auflöste. Wenn eine höhere Konzentration von Silber erforderlich war, so wurde auch noch Silbersulfat hinzugefügt.

Die verschiedenen Schwefelsäurelösungen wurden genau auf dieselbe Konzentration gebracht durch Vergleich mit derselben Natriumhydroxydlösung. Silbersulfat wurde hergestellt aus dem käuflichen Salz durch Auflösen in Schwefelsäure, Fällern durch Verdünnung mit Wasser und Auswaschen auf dem Filter, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Silberchromat wurde hergestellt durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung des in gewöhnlicher Weise gefällten Produktes, wodurch man das Salz in fein kristallinischer Form erhält, so daß es sehr leicht auswaschbar ist.

Im einzelnen wurde folgendes Verfahren eingehalten: 2 Liter der Schwefelsäure von bekanntem Gehalt wurden auf ungefähr 50° erwärmt, und die gewünschten Mengen Silbersulfat und -chromat darin aufgelöst. Diese Lösung wurde noch warm in einen großen Becher filtriert, auf 25° abgekühlt und in einen Thermostaten ge-

Bildung der Mischkristalle von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei 25°.

	Analyse von 25 ccm der Lösung				Molekularverhältnis				Säure- äquiv. im Liter	Feste Phase
	Ag g	SO <sub>4</sub> g	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ⇌ Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Lösung		Kristalle			
			ccm	g	SO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
1	0.1621	0.3690	—	—	100.0	0.0	100.0	0.0	0.2476	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2	0.1615	0.3693	2.41	0.0074	99.10	0.90	98.8	1.2	0.2496	Mischkristalle
3	0.1621	0.3666	2.41	0.0074	99.09	0.91	95.9	4.1	0.2484	Mischkristalle (Spur Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
4	0.1612	0.3666	2.23	0.0068	99.2	0.8	84.5	15.5	0.2482	Mischkristalle + Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
5	0.1630	0.3617	2.46	0.0076	99.0	1.0	0.0	100.0	0.2440	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
6	0.1381	0.3576	3.00	0.0093	98.8	1.2	0.0	100.0	0.2420	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7	0.0583	—	7.13	0.0230	96.7 <sup>1</sup>	3.4 <sup>1</sup>	0.0	100.0	—	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

<sup>1</sup> Berechnet aus dem mittleren Säuregehalt.

setzt. Ein Rührer hielt die Lösung während der Kristallisation in dauernder Bewegung. Nach 24 Stunden wurden Proben der Flüssigkeit zur Analyse entnommen, die Kristalle gesammelt, gewaschen und bei  $130^{\circ}$  getrocknet. Die Kristalle waren klein und erwiesen sich unter dem Mikroskop als gut ausgebildet und frei von Flüssigkeitseinschlüssen.

Bei der Analyse der Lösung wurden Ag,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  in getrennten Teilen von je 25 ccm bestimmt, indem man die ersten beiden als AgCl und  $\text{BaSO}_4$  wog, das letztere volumetrisch bestimmte. Dieselben Verfahren wurden bei der Analyse der Kristalle eingehalten; die Resultate sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt.

Wegen der geringen Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen den verschiedenen analysierten Lösungen und wegen des grossen Verhältnisses von  $\text{SO}_4$  :  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  haben Experimentalfehler einen sehr störenden Einfluss, wie sich zeigt, wenn man die in den ersten 4 Spalten der Tabelle zusammengestellten Zahlen vergleicht.<sup>1</sup> Die nächsten 4 Spalten enthalten die Molekularverhältnisse von  $\text{SO}_4$  :  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Lösung und in den Kristallen. Die neunte Spalte gibt den Gesamtsäuregehalt in Äquivalenten im Liter, berechnet durch Abziehen der Konzentration des Silbers von der Summe von  $\text{SO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Die beobachtete geringe Änderung der Gesamtacitität wurde wahrscheinlich zum Teil verursacht durch verschiedenartige Verdampfung während des Versuches und zum Teil durch Chromsäureverluste bei der Kristallisation des Bichromats.

Bei Versuch 1 war kein Chromat vorhanden. Versuch 2 und 3 gaben Mischkristalle mit verschiedenen Mengen Bichromat und verschiedener Farbe, mennigfarben bei 2 und tiefscharlachfarbig bei 3. Mit den scharlachfarbigen Kristallen von Nr. 3 war gemischt eine ganz kleine Menge noch dunklerer Kristalle. Diese wurden wieder erhalten bei Versuch 4 in grosser Menge, zusammen mit Mischkristallen derselben Scharlachfarbe wie vorher. Bei den drei übrigen Versuchen erhielt man Kristalle, die kein Sulfat mehr enthielten, und die sich nach der Analyse als reines Silberbichromat erwiesen. Die Farbe dieser Kristalle — tief weinrot im durchfallenden Licht,

<sup>1</sup> In Versuch 4 muss die Bichromatmenge in der Lösung tatsächlich grösser gewesen sein als bei 2, obwohl die Analyse, wahrscheinlich infolge Häufung von Fehlern das Umgekehrte zeigt. Der grosse Einfluss gewisser Fehler wird durch die Tatsache illustriert, dass ein Unterschied von weniger als 0.2 ccm Thiosulfat bei Versuch 4 diesen Widerspruch zum Verschwinden gebracht hätte.

metallisch grau im reflektierten Licht — war dieselbe, wie die der dunkleren Kristalle von Versuch 3 und 4. Mit vieler Arbeit wurden etwa 15 mg der letzteren Kristalle unter dem Mikroskop von den scharlachfarbigen, mit denen sie vermischt waren, getrennt und sorgfältig auf Sulfat geprüft, jedoch ohne Erfolg, so daß also auch sie aus reinem Silberbichromat bestanden.

Die Mischkristalle waren nach der üblichen goniometrischen und optischen Prüfung orthorhombisch und zeigten dieselbe pyramidale Form und fast dieselben Kristallwinkel, die von MITSCHERLICH<sup>1</sup> für Silbersulfat angegeben sind. Das Silberbichromat erwies sich als triklin, wie bereits TESCHERMACHER<sup>2</sup> und SCHABUS<sup>3</sup> angegeben haben.

Nach den obigen Ergebnissen ist es klar, daß Silbersulfat in dem gewöhnlichen triklinen Silberbichromat unlöslich ist, und daß die Bildung von Mischkristallen zurückzuführen ist auf eine ziemlich begrenzte Löslichkeit von Silberbichromat in orthorhombischem Silbersulfat. Die Größe dieser Löslichkeit bei 25°, d. h. die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle muß dem durch die Analyse der Kristalle von Versuch 3 gegebenen Wert sehr nahe liegen, da das mit den Mischkristallen gleichzeitig auftretende Silberbichromat in zu geringer Menge vorhanden war, um das Ergebnis ernsthaft beeinflussen zu können, und weil es überdies dahin wirken würde, den Fehler, der durch die allmähliche Änderung der Zusammensetzung der Lösung bei der Kristallisation auftritt, auszugleichen. Als Prüfung auf dies Ergebnis wurde eine andere Analyse von annähernd gesättigten Mischkristallen ausgeführt, die bei einem anderen Versuch dargestellt waren. Der erhaltene Wert betrug 4.4 Molarprocente Bichromat gegen 4.1% bei Versuch 3. Wegen der geringen Materialmenge für diese letzte Analyse ist das Ergebnis offenbar weniger genau als bei Versuch 3.

Um den Einfluß der Zunahme des Säuregehaltes zu bestimmen, führten wir eine Reihe Kristallisationen bei 25° aus mit Lösungen, deren Gesamtsäuregehalt annähernd doppelt äquivalent normal war, und die man bereitete durch Vermischen der Lösungen der beiden Säuren in einem bekannten Verhältnis. Die Kristalle wurden nicht analysiert, da die beiden Arten deutlich in ihrer Farbe unter-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **12** (1828), 137.

<sup>2</sup> *Phil. Mag.* [2] **1** (1827), 345.

<sup>3</sup> Bestimmung der Kristallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte, Wien 1855, S. 185.

schieden werden konnten. Ein anfängliches Verhältnis von 1.2 Äquivalenten  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu 98.8  $\text{SO}_4$  gab sowohl Bichromat- wie auch Mischkristalle; ein Verhältnis von 1.1 zu 98.9 dagegen nur Mischkristalle. Die Zusammensetzung der Lösung, die sich mit beiden Kristallarten im Gleichgewicht befindet, muß offenbar zwischen diesen beiden Grenzen liegen.

Die angeführten Tatsachen können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Die bei 25° gebildeten Mischkristalle ähneln dem orthorhombischen Silbersulfat in Kristallform und Aussehen und enthalten im Maximum 4 Molekel Bichromat auf 96 Sulfat. Die Lösung, die sich mit den gesättigten Mischkristallen und gleichzeitig mit reinem Silberbichromat im Gleichgewicht befindet, hat — ausgedrückt in Molarprozenten  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Äquivalente  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf 100 Äquivalente des Gemisches von  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{SO}_4$ ) — eine Zusammensetzung, die zwischen den Grenzen 0.90 und 0.95 liegt, wenn der Gesamtsäuregehalt der Lösung  $\frac{1}{4}$ -normal ist, und zwischen 1.1 und 1.2, wenn die Acitität doppelt normal ist.

---

Die Verfasser möchten Herrn Prof. EDWARD S. DANA für seine freundliche Unterstützung bei den kristallographischen und optischen Prüfungen ihren verbindlichsten Dank aussprechen.

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1910.

## Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren,

der von Auer v. Welsbach entdeckten Elemente Aldebaranium und Cassiopeium.<sup>1</sup>

Von

JOSEF MARIA EDER und EDUARD VALENTA.

Im Anschluß an unsere Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Funkenspektren<sup>2</sup> untersuchten wir eine Anzahl von Bogenspektren im roten bis gelbgrünen Spektralbezirk, da wir dieselben als Vorarbeit zu unserem demnächst erscheinenden „Atlas typischer Spektren“ benötigten. Eine höchst schätzbare Kollektion äußerst reiner Präparate von seltenen Erden, welche wir der Freundlichkeit des Freiherrn AUER v. WELSBACH verdanken, ermöglichte die Ausdehnung unserer Untersuchung auf die bisher gänzlich unbekannten langwelligen Bogenspektren<sup>3</sup> von Cassiopeium, Aldebaranium, Thullium, Erbium, Neoholmium, Dysprosium, Yttrium, Terbium, Gadolinium, Europium, Samarium usw. Diese Spektren zeigen häufig im weniger brauchbaren Teile des Spektrums einen einfacheren, leichter zu überblickenden Bau und gewähren viel Interesse in physikalisch-chemischer Hinsicht; sie dürften auch zum Nachweis über den Reinheitsgrad dieser höchst schwierig zu bearbeitenden Gruppe der seltenen Erden und der in ihnen enthaltenen Elemente willkommene Behelfe bieten.

Das in den Yttererden unter einer Reihe von anderen seltenen Erden von MARIGNAC im Jahre 1878 ausgeschiedene „Element“

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien. Mathem. naturw. Klasse, Bd. CXIX, Abt. II a, Januar 1910.

<sup>2</sup> EDER und VALENTA, Sitzungsber. d. k. Akad. in Wien, Bd. 118, Ab. II a, 1909, S. 511 u. 1078. Betrifft die Funkenspektren von Luft, Aluminium, Antimon, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Calcium, Eisen, Gold, Indium, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lithium, Mangan, Molybdän, Nickel, Silber, Strontium, Tantal, Tellur, Thallium, Titan, Vanadium, Wismut, Wolfram, Zink, Zinn.

<sup>3</sup> Die ultravioletten Bogenspektren von Erbium, Gadolinium, Thullium, Holmium, Europium, Ytterbium (Gemisch von Aldebaranium und Cassiopeium) haben EXNER und HASCHEK („Wellenlängentabellen“) untersucht.

Ytterbium ist von THALÉN (1881) im sichtbaren Teile des Funkenpektrums approximativ gemessen<sup>1</sup> und im Jahre 1903 von H. KAYSER<sup>2</sup> im Bogenspektrum genau untersucht worden.

Es gelang AUER v. WELSBACH die Zerlegung des Ytterbiums in zwei neue Elemente, die er Cassiopeïum (Cp) und Aldebaranium (Ad) nannte; er erbrachte unter Verwendung des Öffnungsfunkenspektrums den spektralanalytischen Beweis der Eigenart beider Elemente. Das Bogenspektrum des Cp und Ad im sichtbaren Teile war unbekannt; da aber gerade in diesen Bezirken beide Elemente glänzend helle, charakteristische Spektren aufweisen, so unterzogen wir die Bogenspektren im Bezirke von Hellgrün ( $\lambda = 5476$ ) bis  $\lambda = 7126$  mittels unseres großen Gitterspektrographen einer genauen Untersuchung und stellten die Wellenlängen der durchwegs scharfen Spektrallinien fest.<sup>3</sup> Wir bedienten uns der AUERSchen Nomenklatur trotz gegenteiliger Anregung, auf die URBAINSche Namensgebung dieser neuen Elemente einzugehen. Es reichen nämlich die Prioritätsansprüche AUER v. WELSBACHS auf die Entdeckung der Zerlegbarkeit des Ytterbiums in zwei neue Elemente auf das Jahr 1905 zurück, während URBAIN erst 1907 mit seiner Abhandlung über die Tennung des Ytterbiums an die Öffentlichkeit trat. In Anbetracht dieser unzweifelhaften Prioritätsansprüche AUERS gebührt ihm auch das Recht, die von ihm entdeckten Elemente mit Namen zu versehen, weshalb wir uns seiner Benennung der neuen Elemente „Cassiopeïum“ und „Aldebaranium“ bedienen.

Unsere Wellenlängenmessungen sind durchwegs auf ROWLAND-KAYSERSche Standards bezogen. Die Intensitäten wurden mit 1 bis 10 bezeichnet, wobei die helleren Linien mit höheren Intensitätszahlen approximativ bewertet und einzelne besonders helle Linien mit höheren Zahlen als 10 eingeschätzt sind. Wir lassen die Beschreibung beider Spektren folgen.

#### Cassiopeïum.

Das Cassiopeïum gibt im roten bis gelbgrünen Teile des Bogenspektrums eine Anzahl sehr heller, höchst charakteristischer Linien,

<sup>1</sup> THALÉN, „Oefversigt K. vetensk. Akad. Förhandl. (1881); *Compt. rend.* 91, 326. — WATTS „Index of Spektra“, Manchester 1889, p. 155.

<sup>2</sup> H. KAYSER, Das Bogenspektrum des Yttriums und Ytterbiums, Abhdlg. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch., 1903.

<sup>3</sup> Wir bedienten uns SCHLEUSSNERscher Bromsilbergelatineplatten von 50 cm Länge, welche auf sehr dünnem, biegsamem Glas gegossen und von uns selbst durch Baden mit Pinacyanollösung sensibilisiert waren.

welche bisher unbekannt waren. Es gelang uns mit wenigen Milligrammen Cassiopeumchlorid diesen Spektralbezirk im grossen Gitterspektrographen zu photographieren, und zwar mit einer reichlichen Zahl von Linien. Im Funkenspektrum stellte AUER v. WELSBACH die Cp-Linien:

$$\lambda = 6222.0, 6160.20, 5984, 5476.94$$

fest. Wir fanden dieselben Linien im Bogenspektrum, dazu aber noch eine Anzahl anderer, zweifellos dem Cassiopeum angehöriger Linien.

Die von uns gemessenen Linien gibt nachfolgende Tabelle:

$\lambda$	$i$	$\lambda$	$i$	$\lambda$	$i$
5476.94	30	6004.74	10	6355.15	2
5535.70	1	6041.84	2	6366.18	3
5602.75	1	6055.24	6	6441.34	2
5665.08	2	6084.39	3	6444.07	1
5690.27	1	6141.01	1	6463.31	20
5700.33	1	6141.95	1	6477.92	2
5713.70	3	6160.17	7	6497.19	1
5736.73	4	6195.34	1	6523.45	6
5775.57	4	6199.86	8	6611.53	2
5800.78	8	6222.06	20	6611.97	2
5860.99	8	6228.34	4	6619.37	1
5866.46	2	6235.56	7	6677.37	1
5887.51	1	6242.57	10	6708.04	2
5983.85	10	6247.20	1	6794.26	1
5984.33	10	6249.08	2	6917.59	2
5997.36	6	6345.59	5	7126.23	1

Die meisten charakteristischen Cp-Linien sind:

$$\lambda = 5476, 5736, 5983, 5984, 6004, 6160, 6199, 6222, 6235, 6242, 6463.$$

Es ist bemerkenswert, dass bei kurzer Belichtung mit unserem Präparate nur diese Linien zum Vorschein kommen, bei längerer Belichtung aber auch die Hauptlinien des Aldebaraniums, welches somit nicht völlig ausgeschieden war. In einer Fraktion, die ein Gemenge von Thulium und Aldebaranium enthielt, fehlte das Cassiopeum vollständig.

#### Aldebaranium.

Sowohl das Oxyd, wie auch das Sulfat und Chlorid geben dasselbe Bogenspektrum zwischen Kohlenelektroden; die roten und

gelben Linien treten bei Verwendung der Salze des Aldebaraniums leichter auf als bei Oxyd. Das Bogenspektrum des Aldebaraniums ist von besonderer Helligkeit und Charakteristik im weniger brechbaren Teile. AUER v. WELSBACH hat das Aldebaraniumspektrum im Öffnungsfunkenspektrum nur bis  $\lambda = 5897$  untersucht<sup>1</sup> und führt in dem von uns gemessenen Bezirk Ad  $\lambda = 5556.6, 5588.66, 5652.16, 5730.20, 5771.94, 5819.54, 5837, 5897.56$  als Funkenlinien an. Das Bogenspektrum des Aldebaraniums im Rot und Gelb war bis jetzt unbekannt. Wir fanden im roten bis gelbgrünen Teile des Spektrums folgende Aldebaraniumlinien (Wellenlängen bezogen auf ROWLAND-KAYSERSche Standards):

$\lambda$	$i$	$\lambda$	$i$	$\lambda$	$i$
5474.24	1	5710.17	1	5946.31	$\frac{1}{2}$
(5478.73	1 Tu)	5713.96	1	(5971.50	1 Tu)
5482.15	8	5720.23	10	5991.73	4
5505.71	3	5729.13	$\frac{1}{2}$	6048.70	$\frac{1}{2}$
5524.68	1	5730.25	10	6053.17	1
5539.33	10	5746.03	1	6054.77	1
5547.38	1	5750.10	1	6059.45	1
5556.71	20	5756.11	1	6152.77	5
5562.33	2	(5764.51	3 Tu)	6247.16	4
5568.37	1	5767.39	1	6260.99	1
5578.45	1	5771.86	5	6274.98	5
5581.02	1	5803.68	1	6308.36	2
5586.57	1	5819.64	2	6400.60	3
5588.67	6	5834.20	3	6418.16	2
(5631.62	4 Tu)	5837.32	8	6432.94	2
5638.03	1	5838.96	1	(6460.50	1 Tu)
5652.21	8	5854.72	3	6489.30	15
(5676.09	5 Tu)	(5895.88	5 Tu)	6643.74	1
5684.96	1	5897.42	2	6668.04	6
5686.75	1	5899.00	1	6727.80	1
5690.15	1	5908.56	2	6799.87	10
5700.16	1	5935.28	1		

In unserem Aldebaraniumspektrum fanden sich folgende starke Cassiopeumlinien als Verunreinigung:  $\lambda = 5476, 5736$  und  $6463$ ; bei längerer Belichtung tauchen wohl auch noch schwächere Cassiopeumlinien auf.

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., Bd. 106, Abt. II b, Dezember 1907, S. 1425.

Ferner fanden wir in unserem Aldebaraniumspektrum die in der obigen Tabelle eingeklammerten Thuliumlinien, und zwar teilweise mit ziemlich großer Helligkeit. Die sehr charakteristischen Hauptlinien des Aldebaraniums sind in diesem Bezirke:

$\lambda = 5482, 5539, 5556, 5652, 5720, 5730, 5837, 6152, 6274, 6489, 6668, 6799,$

welch letztere Linien besonders hell hervorleuchten und die kleinsten Spuren Aldebaraniums verraten.

*Wien, Photochemisches Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1910.

## Die Löslichkeit „unlöslicher“ und wenig löslicher Silbersalze.

Von

G. STAFFORD WHITBY.<sup>1</sup>

Die genauen Bestimmungen der Löslichkeiten „unlöslicher“ Silbersalze sind durchweg, und die der wenig löslichen Silbersalze hauptsächlich nach physikalisch-chemischen Methoden ausgeführt worden, insbesondere durch die von KOHLRAUSCH eingeführte Leitfähigkeitsmethode. Die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Methode zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen ermöglichte es, die Löslichkeiten dieser Salze auch nach einem chemischen Verfahren festzustellen, was bestimmte Vorteile vor der Leitfähigkeitsmethode besitzt. Dies neue Verfahren läßt sich schneller und einfacher ausführen; es leidet nicht unter der Gegenwart störender Faktoren, insbesondere wird es nicht durch Gegenwart anderer Elektrolyte beeinflusst, sondern läßt nur das in Lösung vorhandene Silber erkennen. Im allgemeinen ist zu sagen, daß die erhaltenen Resultate die nach physikalisch-chemischen Methoden gewonnenen bestätigen.

Die benutzten Salze waren aus sehr verdünnten Silberlösungen gefällt und jeweilig 8—9mal mit Wasser gewaschen. Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle zusammengestellt. In einigen Fällen waren früher keine Versuche ausgeführt worden. Die folgenden Bestimmungen bedürfen einer Erläuterung.

Chlorid. Die frisch hergestellte pulverisierte Form wurde verwendet; die Zahl für seine Leitfähigkeit im kalten Wasser stimmt mit dem Wert überein, den KOHLRAUSCH in seiner Zusammenfassung über die Löslichkeit unlöslicher Salze, ermittelt nach dem Leitfähigkeitsverfahren, annimmt. Die früheren Resultate nach der Leitfähigkeitsmethode sind sehr wenig übereinstimmend. Der Wert der Löslichkeit von Silberchlorid im Wasser bei 100° weist wieder nachdrücklich darauf hin, daß es unzulässig ist, diese Substanz in siedender Lösung zu fällen und mit siedendem Wasser auszuwaschen, wenn man irgendwelchen Anspruch auf Genauigkeit macht.

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

Silberchlorid ist sehr löslich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure; aber seine Löslichkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist bisher nicht gemessen worden. Die folgenden Ergebnisse entsprechen den Erwartungen der Dissoziationstheorie; wenn die Menge der Chlorwasserstoffsäure sich nur auf ein Prozent beläuft, so vermindern die Chlorionen die Löslichkeit. Steigt die Säuremenge, so wird die Löslichkeitsverminderung überholt durch die beträchtliche Löslichkeit von Silberchlorid in Chlorwasserstoffsäure, so daß in einer 5%igen Lösung die Löslichkeit größer ist als in Wasser.

Löslichkeiten „unlöslicher“ und wenig löslicher Silbersalze.

Salz	Temp. in °	g / l	Andere Beobachter	Temp. in °	g / l	Methode
Arsenat	20	0.0085				
Arsenit	20	0.0115				
Bromat	27	1.71	Longi <sup>1</sup>	25	1.66	Direkt
			A. A. Noyes <sup>2</sup>	25	1.91	„
			Böttger <sup>3</sup>	20	1.586	Leitvermögen
Chlorid	21	0.00154	Kohlrausch u. a. <sup>5</sup>	20	0.00160	„
			Böttger <sup>3</sup>	20	0.00153	„
„	100	0.0217	Böttger <sup>6</sup>	100	0.0218	„
Chlorid in 1 % HCl	21	0.0002				
Chlorid in 5 % HCl	21	0.0033				
Chlorid in 10 % HCl	21	0.0555		18	0.026	„
Chromat	18	0.0256	Kohlr. u. Rose <sup>7</sup>	25	0.020	„
	27	0.0341	Abegg u. Cox <sup>4</sup>			
	50	0.0534				
Ferrieyanid	20	0.00066	Longi <sup>1</sup>	25	0.036	Direkt
Jodat	20	0.039	Kohlrausch <sup>5</sup>	18	0.040	Leitvermögen
			Böttger <sup>3</sup>	20	0.0435	„
			Böttger	20	0.0365	„
Oxalat	21	0.0378	Böttger	20	0.0214	„
Oxyd	20	0.0215	Abegg u. Cox <sup>4</sup>	25	0.0002	„
Thiocyanat	21	0.00025	Böttger <sup>3</sup>		0.00014	„
			Küster u. Thiel <sup>8</sup>		0.00017	Nernsts Potentialformel

<sup>1</sup> *Gazzetta* 13 (1883), 87. — <sup>2</sup> *Zeitschr. physikal. Chem.* 6 (1890), 246. —  
<sup>3</sup> *Zeitschr. physikal. Chem.* 46 (1903), 602. — <sup>4</sup> *Zeitschr. physikal. Chem.* 46  
(1903), 11. — <sup>5</sup> *Zeitschr. physikal. Chem.* 50 (1905), 1356. — <sup>6</sup> *Zeitschr. physikal. Chem.* 56 (1906), 82. — <sup>7</sup> *Zeitschr. physikal. Chem.* 12 (1893), 241. — <sup>8</sup> *Z. anorg. Chem.* 33 (1903), 139.

Bei 21° löst	1%	HCl-Lösung	0.0002 g	AgCl	im Liter
„ 21° „	5%	HCl- „	0.0033 g	AgCl „ „	
„ 21° „	10%	HCl- „	0.0740 g	AgCl „ „	

Chromat. Die Ergebnisse zeigen, daß die Löslichkeit nicht mit Zunahme der Temperatur abnimmt, wie die von ABEGG und Cox angegebenen Zahlen andeuten.

Der für die Löslichkeit von Silberchromat bei 27° angegebene Wert wurde bestätigt durch die Färbung der Lösung im Verhältnis zu einer Vergleichslösung von Kaliumchromat.

Oxyd. Die Menge des im Wasser gelösten Silberoxyds zeigte sich veränderlich beim Stehen der Lösung in Berührung mit dem festen Stoff. Die Löslichkeit betrug anfänglich — 0.0172 g im Liter, nahm allmählich zu, erreichte ein Maximum im Laufe von ungefähr 5 Tagen, das ungefähr doppelt so hoch war, wie der ursprüngliche Wert, fiel hierauf 14 Tage lang und wurde konstant bei 0.0215 g im Liter. Die früher mitgeteilten Zahlen sind sehr verschieden gewesen, sie wechselten nämlich von 0.081 bis 0.0174 g im Liter. Die angeführte Beobachtung läßt diesen Mangel an Übereinstimmung erklärlich erscheinen. Das erhaltene Resultat stimmt mit dem des letzten Beobachters, BÖTTGER, überein, der fand, daß es notwendig war, die Lösung mit dem Silberoxyd zu rühren, um konstante Angaben zu erhalten.

*London, Royal College of Science. Analytical Laboratories.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1910.

## Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens. IV.

Von

PAUL ROHLAND.

Die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens, besonders aber des Siliciums, ist außer bei den Tonen auch bei den Talken, wenn auch bei diesen in beschränkterem Maße, zu beobachten.

Die Talke sind als saure Salze der Metakieselsäure, entsprechend der Formel  $Mg_2H_2(SiO_3)_4$ , aufzufassen.

Die zu diesen Versuchen benutzten Talke waren nicht ganz rein; sie stammten aus Steiermark, waren teils blätteriger, glimmeriger (Talk), teils derber, körniger Struktur (Steatit), beide kristallinisch.

Der Analyse nach hatten sie folgende Zusammensetzung:

$SiO_2$	. . . . .	61.85 %
$MgO$	. . . . .	34.52 „
$Al_2O_3$	. . . . .	2.61 „
$H_2O$ (chemisch gebunden)		0.60 „
$Fe_2O_3$	. . . . .	0.25 „
$CaCO_3$	. . . . .	Spuren
		<hr/> 99.83 %

Die Adsorptionsversuche wurden in ähnlicher Weise, wie mit den Tonen ausgeführt; lufttrockener, fein gepulverter Talk wurde mit der zu adsorbierenden Lösung zusammengerührt, bis zur Koagulation der aus den Talken abgeschiedenen, kolloid gelösten Stoffe, und zwar unter häufigem, tropfenweise erfolgendem Zusatz von 2fach molarer Salzsäure, um diese Abscheidung zu vermehren.

Während des Rührens erfolgt eine ganz bedeutende Volumenvermehrung der schaumähnlichen Masse, etwa so wie beim Eiweiß. Nach mehreren Stunden gießt man Wasser hinzu und trennt die Flüssigkeiten von den festen Bestandteilen.

Die Talke adsorbieren:

1. Die kolloid gelösten Substanzen, im Blut, im Bier, im Urin, in konzentrierten Seifenlösungen, ferner Stärke, Jodstärke, Dextrin usw.

2. Alle kompliziert zusammengesetzten Farbstoffe, Teerfarbstoffe, wie:

Aurin,  
Anilin gelb,  
Anilin blau,  
Malachitgrün,  
Fluorescein usw.

Pflanzenfarbstoffe, wie Orseille.

Tierische Farbstoffe, wie Cochenille (Karmin), die Farbstoffe des Blutes, des Urins, ferner des Biers.

Dagegen konnte die Adsorption der Ionen schwacher Säuren, wie der  $\text{PO}_4^{3-}$ - und  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -Ionen nicht beobachtet werden.

Kristalloide und einfach zusammengesetzte, gefärbte Substanzen, z. B. Kalidichromat werden nicht adsorbiert; die Talke besitzen demnach ebenfalls die Eigenschaft der auswählenden Semipermeabilität.

Die Ursachen der Adsorption sind die gleichen wie bei den Tonen; auch diese Talke bilden in Berührung mit Wasser und Salzsäure Stoffe im Kolloidzustand, die Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens, das erste Hydroxyd in ganz besonders großer Menge.

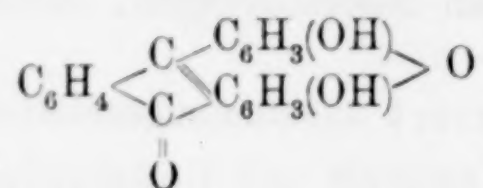
Dadurch werden zahlreiche Grenz- und Trennungsflächen in Berührung mit der zu adsorbierenden Lösung gebildet, an denen sich Kräfte, wie Kapillarität und Oberflächenenergie betätigen.

Im Sinne der Molekularhypothese erklärt sich das Phänomen der Semipermeabilität dadurch, daß die kleineren Kristalloidmoleküle hindurchgelassen, die größeren Kolloidmoleküle festgehalten werden.

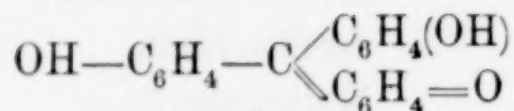
Bei den Anilinfarbstoffen ist noch ein besonderer Umstand hervorzuheben; manche von ihnen, wie Anilinblau usw. werden erst dadurch wasserlöslich, daß sie in ein Salz oder Doppelsalz übergeführt werden. Umgekehrt werden diese löslichen Anilinfarbstoffe wieder vollständig wasserunlöslich nach der Adsorption durch die Talke.

Dabei ist es gleichgültig, welche Konstitution dem adsorbierten Farbstoff zukommt.

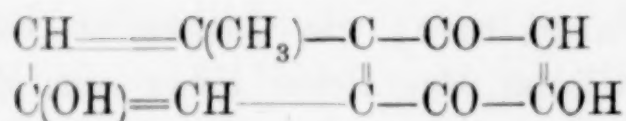
Ob dem Fluorescin die Formel:



oder dem Aurin die Formel:



oder auch dem Karmin (Cochenille), das tierischer Abkunft ist, die Formel:



zugeschrieben wird usw., für den Adsorptionsvorgang ist es ohne Bedeutung.

Bei diesen Vorgängen könnte man zwar im Sinne der organischen Konstitutionshypothese an eine Atomverkettung zwischen den Atomen der Magnesiumsilikate und denen der Farbstoffe denken; das ist indessen nicht der Fall. Eine stöchiometrische Verbindung findet nicht statt; die adsorbierten Farbstoffmengen sind durchaus variabel.

Es ist dabei auch belanglos, ob die adsorbierten Farbstoffe basischer, saurer oder neutraler Natur sind.

Auch diese Adsorptionen sind nur dadurch, daß Kolloidstoffe auftreten, ganz wesentlich größeren Umfanges, als es bei jedem System zwischen festen Bestandteilen und Flüssigkeiten der Fall ist.

*Stuttgart, Institut für Elektrochemie und technische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1910.

#### Druckfehler.

Band 66. Seite 320. Zeile 3 von oben soll heissen „diesem“, statt „weifsem“.

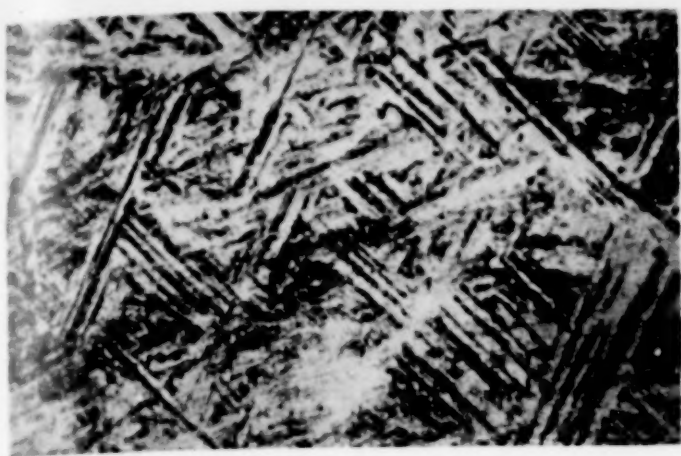


Fig. 1.  
72% Fe + 4% Cu + 24% Ni  
1 Stunde lang exponiert bei 1300°. 180fache Vergr.

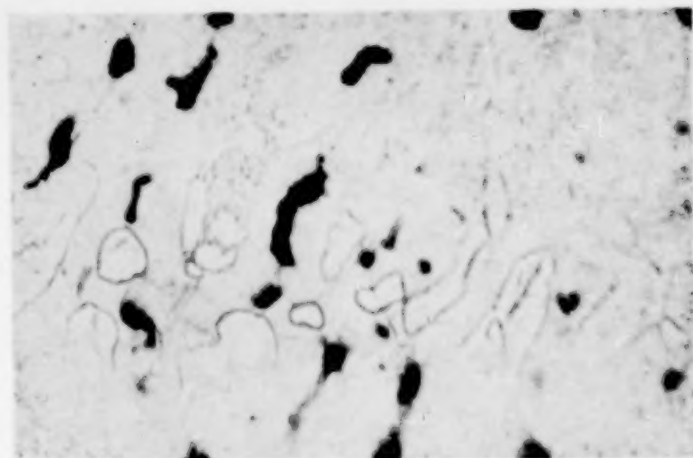


Fig. 2.  
45% Fe + 21% Cu + 34% Ni  
180fache Vergr.

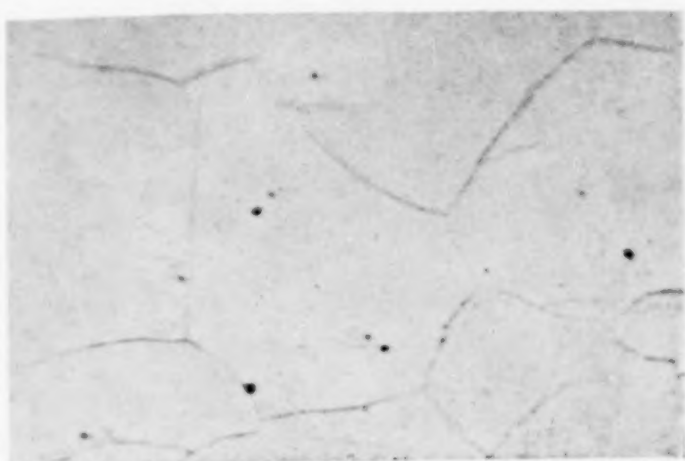


Fig. 3.  
45% Fe + 21% Cu + 34% Ni  
1 Stunde lang exponiert bei 1230°. 180fache Vergr.

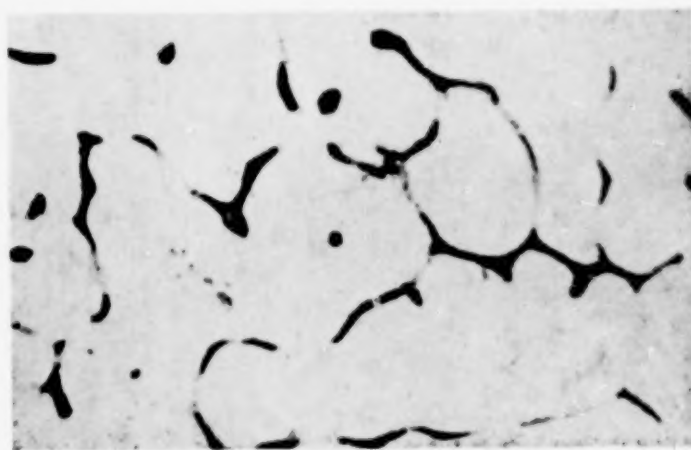


Fig. 4.  
45% Fe + 23% Cu + 32% Ni  
1 Stunde lang exponiert bei 1240°. 68fache Vergr.

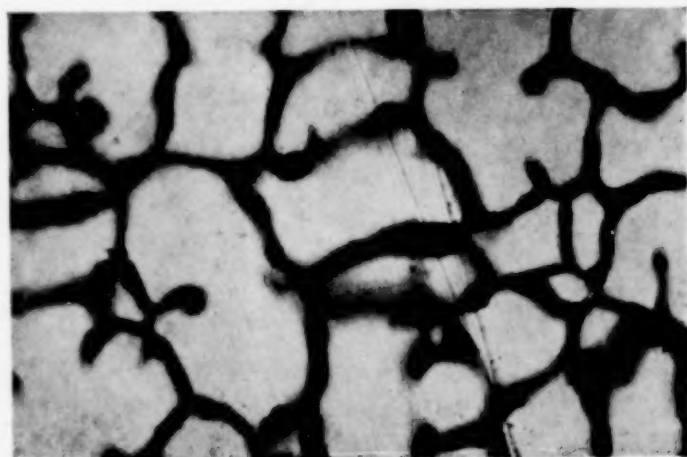


Fig. 5.  
22% Fe + 39% Cu + 39% Ni  
180fache Vergr.

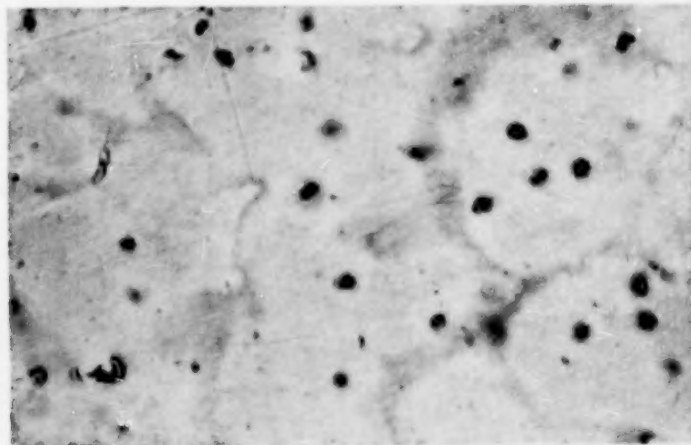


Fig. 6.  
22% Fe + 39% Cu + 39% Ni  
1 Stunde lang exponiert bei 1160°. 180fache Vergr.

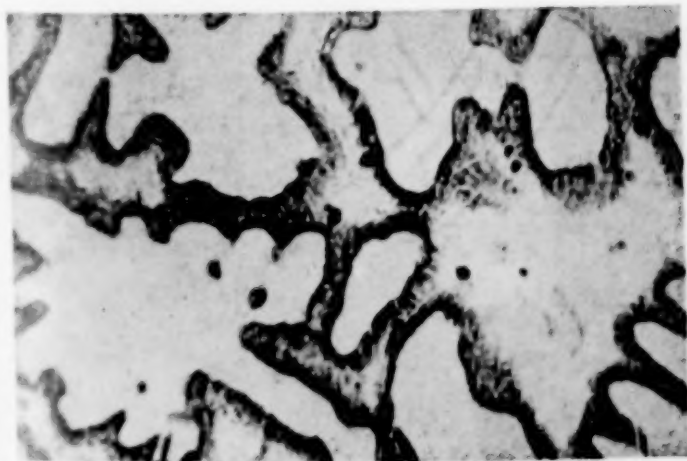


Fig. 7.  
16% Fe + 63% Cu + 21% Ni  
1 Stunde lang exponiert bei 1020°. 180fache Vergr.



Fig. 8.  
12% Fe + 66% Cu + 22% Ni  
1 Stunde lang exponiert bei 1030°. 180fache Vergr.

1901

## Die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

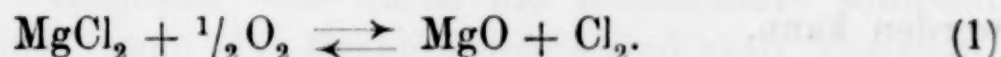
Von

WILHELM HIRSCHKIND.

Mit 3 Figuren im Text.

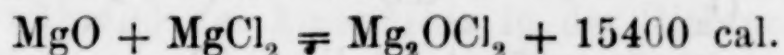
Die Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium resp. von Chlor auf Magnesiumoxyd hat den Gegenstand zweier Untersuchungen gebildet, von HABER und FLEISCHMANN<sup>1</sup> einerseits und von MOLDENHAUER<sup>2</sup> andererseits. HABER<sup>3</sup> hat kurz nach dem Erscheinen der beiden Arbeiten darauf hingewiesen, daß die Durchrechnung der von ihm mit FLEISCHMANN mitgeteilten Versuchsergebnisse einen Fehler enthalten müsse. Da die alten Versuchsprotokolle nicht gestatteten, den Zusammenhang aufzuklären, habe ich auf Anregung von Herrn Prof. HABER einige neue Versuche unternommen. Die Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, veranlaßten ein weiteres Eingehen auf die Sache, deren Ergebnis die in folgendem mitgeteilte größere Reihe von Experimenten bildet.

Die Reaktion, um die es sich hier handelt, ist die folgende:



Die Wärmetönung dieses Vorganges beträgt nach BERTHELOT und THOMSON<sup>4</sup> —7700 cal.

Wie schon HABER und FLEISCHMANN betont haben, bleibt daneben noch die Frage offen, ob bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium oder von Chlor auf Magnesiumoxyd nicht die Möglichkeit der Bildung eines Oxychlorids vorhanden ist. Das Magnesiumoxychlorid scheint ein sehr beständiger Körper zu sein, denn bei seiner Bildung aus Magnesiumoxyd und Chlorid wird nach ANDRÉE<sup>5</sup> die große Wärmemenge von 15400 cal frei.



<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 51, 336.

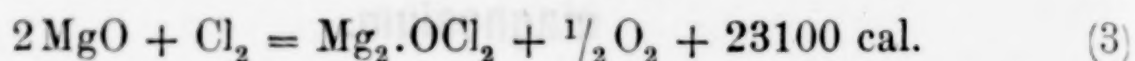
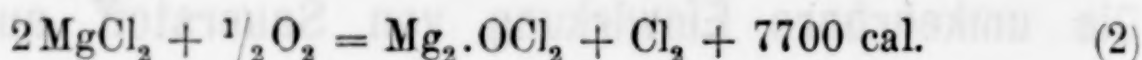
<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 51, 369.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 52, 127.

<sup>4</sup> Thermochemie, Bd. 1, S. 257. Thermochem. Unters., Bd. 3, S. 243.

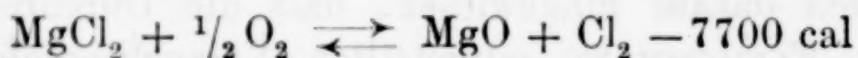
<sup>5</sup> Ann. Chem. Phys. 3 (1884), 66.

Die Bildung des Oxychlorids aber sollte sich darin äußern, daß man ausgehend von Chlorid und Sauerstoff einen anderen Wert für die Konstante erhält, als wenn man von Oxyd und Chlor ausgeht, entsprechend den verschiedenen Gleichungen:



Erhält man dieselbe Konstante ausgehend von Magnesiumchlorid und Sauerstoff wie von Magnesiumoxyd und Chlor, so ist die Bildung von Oxychlorid als Zwischenstufe gemäß den beiden Reaktionen (2) und (3) ausgeschlossen. Die umkehrbare Bildung von Oxychlorid nach einer der beiden Reaktionen (2) und (3) allein ist jedoch noch möglich und eine Entscheidung darüber kann erst an der Hand der Resultate getroffen werden.

Wenn wir also zunächst an der ersten Reaktion:



festhalten, so ergibt sich als deren Gleichgewichtsdefinition:

$$k = \frac{\text{MgO} \cdot \text{Cl}_2}{\text{MgCl}_2 \cdot \text{O}_2^{1/2}} \quad \text{oder}$$

$$k = \frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2^{1/2}},$$

da die Konzentration der festen Körper als konstant angenommen werden kann.

(Es ist zu bemerken, daß die Reaktionen (2) und (3), wenn sie umkehrbar verliefen, dieselbe Gleichgewichtsfunktion mit verschiedenen numerischen  $k$ -Werten haben würden.)

Die Reaktion geht unter Vergrößerung der Molekühlzahlen vor sich. Da hierbei der Druck maßgebend ist, so führen wir in die Definition der Konstanten Partialdrucke ein, wonach diese lautet:

$$k_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

(Das Glied  $\frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2}$  ist unabhängig vom Druck.)

Wie schon eingangs erwähnt, ist dieses Thema auch von MOLDENHAUER behandelt worden.

MOLDENHAUER ist in der Weise vorgegangen, daß er eine Porzellanpipette, deren lichter Teil 160 ccm faßte und an dessen beiden Seiten Kapillaren von 30 cm Länge und 0.5 mm innerem Durch-

messer angesetzt waren, als Reaktionsraum benutzte. In diese Pipette saugte er entweder eine Aufschlämmung von Magnesiumoxyd in Wasser oder eine wässrige Lösung von Chlormagnesium und verdampfte das Wasser bei Verwendung der Chlormagnesiumlösung im Salzsäurestrom bei Verwendung der Aufschlämmung im Luftstrom in der Art, daß sich eine Kruste von Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumchlorid an der Wandung der Pipette bildete. Dann füllte er die Pipette mit Chlor oder Sauerstoff und erhitzte unter zeitweiliger Regulierung des Druckes auf eine Atmosphäre in einem Platinrohröfen. Schließlich wurde das Gas durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben, passierte Jodkaliumlösung, in welcher das Chlor absorbiert wurde, und der Gasrest wurde über Natronlauge aufgefangen und analysiert. MOLDENHAUER teilt bei drei verschiedenen Temperaturen angestellte Versuche mit, bei denen er das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht hat. Diese Versuche ergeben die Konstanten von:

$$k_p = 1.74 \text{ bei } 550^\circ; k_p = 2.53 \text{ bei } 650^\circ; \text{ und } k_p = 2.95 \text{ bei } 700^\circ;$$

wenn man dieselbe Definition für die Konstante zugrunde legt, die ich im vorangehenden erläutert habe und in dieser Arbeit dauernd benutze.

Bei dieser Versuchsanordnung ist zu erwägen, daß das Ausspülen naturgemäß nur mit beschränkter Geschwindigkeit erfolgen kann. Die Gase verdünnen sich durch die Kohlensäure während des Ausspülens, und wenn die Reaktionsgeschwindigkeit ausreicht, müßte ein weiterer Umsatz stattfinden, da die Partialdrucke von Chlor und Sauerstoff durch die Kohlensäurebeimischung fallen. Die Richtung dieser Umsetzung läßt sich voraussehen. Die Reaktion muß in dem Sinne fortschreiten, in welchem sie zur Vermehrung des Gasvolumens führt, also unter Lieferung von Chlor und Verbrauch von Sauerstoff. Sollte diese Störung eintreten, so würde sie dazu führen, daß zu hohe Konstanten gefunden werden. Auf der anderen Seite kommt in Betracht, daß, wenn Anteile der festen Phase im kälteren Gebiet, also in den Kapillaren vorhanden sind, die Reaktion während des Ausspülens in der Richtung fortschreitet, falls die Reaktionsgeschwindigkeit ausreicht, daß mehr Sauerstoff und weniger Chlor erhalten wird, da mit fallender Temperatur die Sauerstoffbildung gegenüber der Chlorbildung begünstigt ist.

Ein genauer Vergleich der von mir gefundenen Resultate, welche in der späteren Darstellung Platz finden, lehrt, daß die von mir

nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte etwas höher ausfallen, als die von MOLDENHAUER gefundenen Daten, ohne sich aber wesentlich von ihnen zu entfernen und gleichzeitig sind bei meinem Verfahren einige Besonderheiten hervorgetreten, die lehren, daß die Quelle der Abweichung nicht ohne weiteres in den angeführten Bedingungen der MOLDENHAUERSCHEN Arbeitsweise gesucht werden kann, sondern daß die Reaktion selbst gewisse Komplikationen mit sich bringt.

### **I. Versuche mit strömenden Gasen.**

Nach dem Vorgang von HABER und FLEISCHMANN wurde zunächst nach der Strömungsmethode gearbeitet. Zu diesem Zwecke mußte bei entsprechend hoher Temperatur Sauerstoff über Chlormagnesium und Chlor über Magnesiumoxyd in langsamem Strome geleitet und die Zusammensetzung des Endgases ermittelt werden. Dabei war für eine möglichst große Berührungsfläche des festen Körpers mit den Gasen zu sorgen. Der Nachweis, daß das Gleichgewicht wirklich erreicht worden ist, ist geliefert, wenn man von beiden Seiten her dieselbe Konstante erhält, wobei jedoch die Einstellungsgeschwindigkeit sehr verschieden sein kann. Wie aus der obigen Gleichung ersichtlich ist, müssen bei der Reaktion immer für jedes entstehende oder verschwindende Volumen Sauerstoff zwei Volumina Chlor auftreten resp. verschwinden. Zum Vergleiche von Anfangs- und Endgas wurde dem Anfangsgas eine gewisse Menge Stickstoff beigemischt, die sich bei dem Versuche nicht änderte. Dadurch konnte man diejenige Menge Endgas berechnen, die aus einer bestimmten Menge Anfangsgas entstanden war, und daran die stöchiometrischen Verhältnisse prüfen. Diese Vergleichung von Anfangs- und Endgas bot eine willkommene Kontrolle der Versuchsanordnung, denn etwaige Versuchsfehler, wie Undichtigkeiten, nicht genügendes Ausspülen der Apparate beim Einfüllen der Gase u. a. mußten sich darin äußern, daß die stöchiometrischen Verhältnisse nicht stimmten. Die ersten Versuche richteten sich deshalb ausschließlich darauf, eine solche Übereinstimmung zu erzielen.

#### **a) Anordnung der Versuche.**

Die Versuchsgase wurden anfänglich in einem 2 l fassenden Glasgasometer über konzentrierter Schwefelsäure aufgespeichert. Doch zeigte sich störend, daß die Säure erhebliche Mengen Chlor

löste und dadurch das darüber befindliche Gasgemisch veränderte. In der Folge wurden die Gase in eine kleine eiserne Bombe geprefst, da Eisen bekanntlich von trockenem Chlor nicht angegriffen wird. Die Füllung dieser Bombe mit dem Gasgemisch geschah aus Chlor-, Sauerstoff- und Stickstoffbomben, wie dies nachfolgende Figur veranschaulicht.

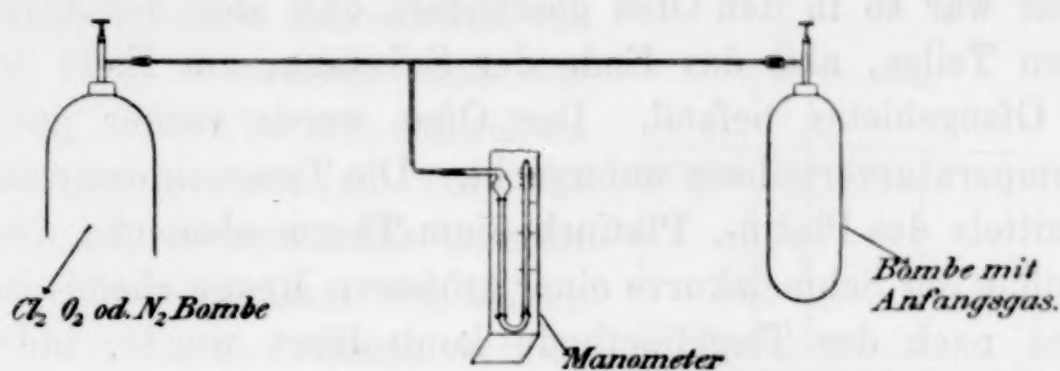


Fig. 1.

Zur annähernden Messung der eingefüllten Gasmengen diente das mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte geschlossene Glasmanometer, das durch ein T-Stück mit der Kapillare verbunden war. Zur raschen Mischung der Gase in der Bombe wurden Glasperlen hineingegeben und nach dem Einfüllen kurze Zeit durchgeschüttelt. Aus der Bombe konnte das Gas in beliebig langsamem Strome mittels eines aus Stahl gefertigtem LE ROSSIGNOLSchen<sup>1</sup> Ventiles entnommen werden. Das eigentliche Reaktionsgefäß bestand aus einem Rohr aus Jenaer Glas (Verbrennungsrohr) von ungefähr 60 cm Länge und 2 cm l. W., das von der Mitte an kapillar verjüngt war. Bis zu Temperaturen von 700° läßt sich Jenaer Glas noch gut verwenden. Der Umstand, daß die Glasapparatur es gestattet, auch die Veränderung der festen Substanz bei den Versuchen zu beobachten, gibt der Verwendung von Glas vor Porzellan den Vorzug. Das verwendete Magnesiumoxyd war käuflich zu erhalten (Magnesia usta Ph. G. v. Schering), das wasserfreie Chlorid hingegen wurde aus dem wasserhaltigen Salze durch Erhitzen im Salzsäurestrom nach HEMPEL<sup>2</sup> erhalten. Anfänglich wurde die Substanz, in Magnesiaschiffchen gefüllt, ins Jenaer Glasrohr gebracht. Diese Maßnahme erwies sich aus zweierlei Gründen als unzureichend. Erstens kam nicht alles strömende Gas in Berührung mit der Substanz und zweitens wurde die Oberfläche der Substanz durch

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1908, 820.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 1888, 897.

Sinterung bald unwirksam, so daß die Gase unverändert durchgingen. Erst als die feste Substanz direkt ins Rohr geschüttet und das letztere beinahe damit angefüllt wurde, war die Berührung eine genügende, wobei allerdings das Glas von dem damit in Berührung befindlichen Magnesiumoxyd und Chlorid etwas angegriffen wurde. Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen von HERAEUS. Das Rohr war so in den Ofen geschoben, daß sich der Anfang des kapillaren Teiles, also das Ende der Substanz, am Ende des konstanten Ofengebietes befand. Der Ofen wurde vorher genau auf seine Temperaturverteilung untersucht. Die Temperaturmessung geschah mittels des Platin-, Platinrhodium-Thermoelements, das durch Bestimmung der Schmelzkurve einer größeren Menge chemisch-reinen Antimons nach der Tiegelmethode kontrolliert wurde, indem das Thermoelement in einer Quarzhülle in das Metall eingetaucht wurde. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt kennzeichnete sich stets durch eine 10 Minuten und mehr dauernde völlige Temperaturkonstanz, die einem Werte von 5.44 Millivolt entsprach unter Berücksichtigung des durch das OHMSche Gefälle im Draht entstehenden Fehlers. Diese E.M.K. entspricht  $630.5^{\circ}$  (Schmelzpunkt des Antimons).<sup>1</sup>

Folgen wir nun dem Gang der Gase durch die Versuchsanordnung an der Hand der beifolgenden Fig. 2.

Gummiverbindungen waren des gasförmigen Chlors wegen in der Anordnung zu vermeiden, und es wurden statt dessen überall Glasschliffe verwendet. Mit der Bombe ist eine Stahlkapillare durch Verschraubung verbunden, die in ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Glasrohr (A) eingesiegelt ist. Am Phosphorpentoxydrohr sitzt mittels Schliffs die KUNDTsche Glasfeder (B), die den Zweck hat, eine etwas bewegliche Verbindung des Reaktionsrohres mit der Bombe zu schaffen. Die Gase passieren also von der Bombe aus zunächst das Phosphorpentoxydrohr und gelangen durch den mit einem einzigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler (C) in das Reaktionsrohr, dessen beide Schliffe (E) und (F) mehrere Zentimeter aus dem Ofen herausragen. Zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Manometer  $G_1$  und  $G_2$  erlauben den Druck vor und hinter dem Jenaer Glasrohr zu messen, der sich jedoch bei genügend langsamer Strömungsgeschwindigkeit stets gleich erweist. In die Schliffstücke M und N werden zwei je 150 ccm fassende

<sup>1</sup> HOLBORN und DAY fanden ebenfalls mit einem Platin-Platinrhodium-thermoelement dieselbe Thermokraft einer um weniger als  $1^{\circ}$  verschiedenen Temperatur zugehörig. (*Ann. d. Phys.* 2 (1900), 505.)

Gaspipetten  $K_1$  und  $K_2$  zur Entnahme der Gasproben eingesetzt. Die Gaspipetten haben oben einen Zweiweghahn mit Extrabohrung, letztere zum Ausspülen des Zuleitungsrohres mit Gas und unten einen gewöhnlichen Hahn mit langer Auslaufspitze. Das Anfangsgas wird bei  $M$  entnommen, gewöhnlich vor Beginn des Versuches und für eine Versuchsreihe mit demselben Anfangsgas nur einmal. Das Abdichten der vielen Schliffe bereitet einige Schwierigkeiten. Die beiden in der Nähe des Ofens befindlichen  $E$  und  $F$  mußten gekühlt werden, um das Schmelzen des Hahnfettes zu verhindern.

#### b) Entnahme und Analyse der Gasproben.

Die Analyse der Gasproben wurde nach zwei Methoden vorgenommen, die unter sich gut übereinstimmende Werte ergaben.

Bei der ersten Methode wurden die Gaspipetten mit starker Jodkaliumlösung gefüllt. Beim Abnehmen der Probe wurde zunächst die Auslaufspitze der Pipette in ein Gefäß mit Wasser oder Jodkaliumlösung getaucht und der untere Hahn geöffnet. Nachdem das Zuleitungsrohr durch die Extrabohrung des Hahnes ausgespült worden war, wurde der obere Hahn geöffnet, so daß Gas einströmen konnte. Die

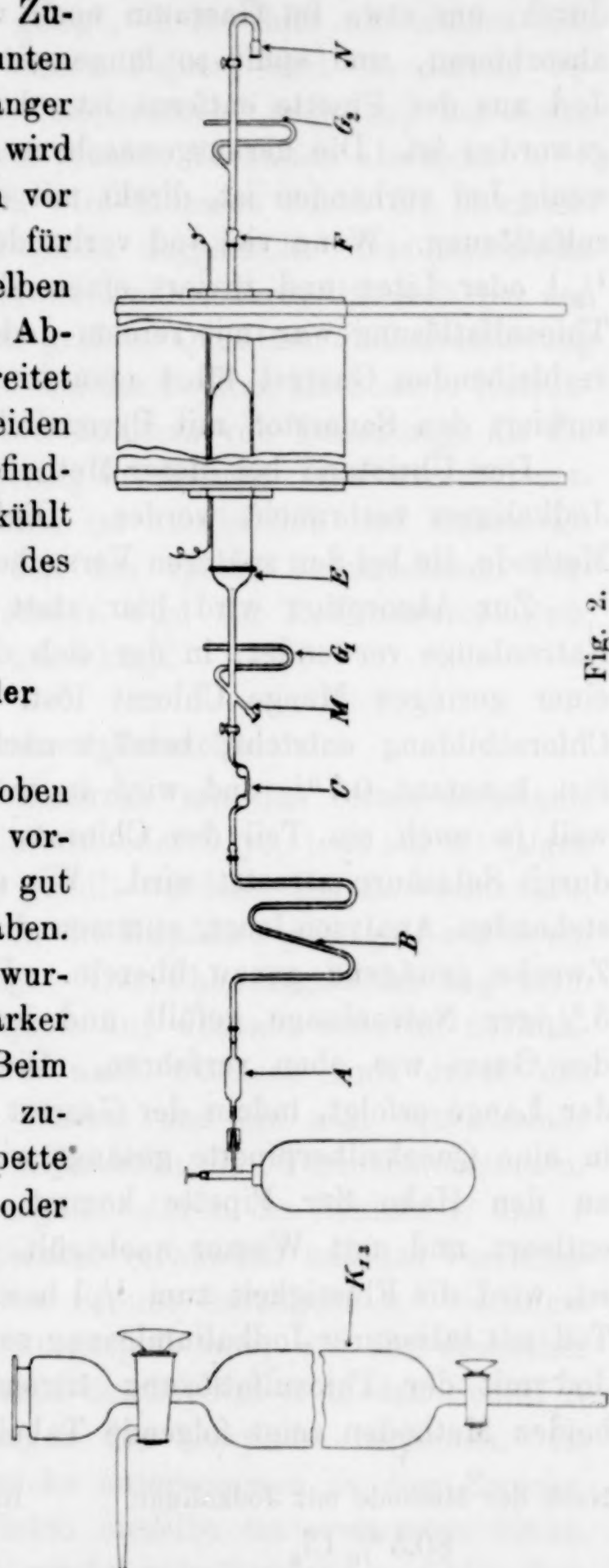


Fig. 2.

Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß im Apparat, d. h. im Reaktionsrohr, Atmosphärendruck herrscht. Ist eine genügende Gasmenge aufgefangen, so unterbricht man den Versuch durch

Drehen des oberen Hahnes, spült die Pipette ein paarmal mit etwas konzentrierter Jodkaliumlösung vom oberen Trichter aus durch, um etwa im Gasraum noch vorhandenes Chlor vollends zu absorbieren, und spült so lange mit Wasser nach, bis sämtliches Jod aus der Pipette entfernt ist, d. h. bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die herausgewaschene Flüssigkeit titriert man, wenn wenig Jod vorhanden ist, direkt mit einer ungefähr  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. Wenn viel Jod vorhanden ist, verdünnt man erst zum  $\frac{1}{2}$  l oder Liter und titriert einen aliquoten Teil. Die verwendete Thiosulfatlösung war mit reinem Jod gestellt. Den in der Pipette verbleibenden Gasrest führt man in eine Gasbürette über und absorbiert den Sauerstoff mit Pyrogallol; der Rest ist Stickstoff.

Der Übelstand bei dieser Methode ist, daß sehr große Mengen Jodkaliums verbraucht werden. Dies wird bei der nun folgenden Methode, die bei den späteren Versuchen Anwendung fand, vermieden.

Zur Absorption wird hier statt der Jodkaliumlösung 5%ige Natronlauge verwendet, in der sich das Chlor zu Hypochlorit und einer geringen Menge Chlorat löst. Der Fehler, der durch die Chloratbildung entsteht, beträgt nach TREADWELL und CHRISTIE<sup>1</sup> fast konstant 0.7% und wird in unserem Falle noch verkleinert, weil ja auch ein Teil des Chlorats bei der späteren Behandlung durch Salzsäure zersetzt wird. Wie ein Vergleich der beiden entstehenden Analysen lehrt, stimmen die beiden Methoden für unsere Zwecke genügend genau überein. Die Pipetten werden also mit 5%iger Natronlauge gefüllt und im übrigen mit dem Auffangen des Gases wie oben verfahren. Die Trennung des Gasrestes von der Lauge erfolgt, indem der Gasrest unter Nachsteigen von Wasser in eine Quecksilberpipette gesaugt wird, bis die Hypochloritlösung an den Hahn der Pipette kommt, worauf man die Flüssigkeit entleert und mit Wasser nachspült. Wenn viel Chlor vorhanden ist, wird die Flüssigkeit zum  $\frac{1}{2}$  l bzw. Liter verdünnt, ein aliquoter Teil mit salzsaurer Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung titriert. Die Übereinstimmung der beiden Methoden zeigt folgende Tabelle:

Nach der Methode mit Jodkalium:

80.5%  $\text{Cl}_2$   
8.2 „  $\text{O}_2$   
11.3 „  $\text{N}_2$

Nach der Methode mit Natronlauge:

80.7%  $\text{Cl}_2$   
8.2 „  $\text{O}_2$   
11.1 „  $\text{N}_2$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 47 (1906), 446; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1930.

Bei der Berechnung der Volumprocente Chlor aus der durch Titration ermittelten Gewichtsmenge wurde das theoretische Molekularvolumen 22.41 zugrunde gelegt, d. h. Chlor als ideales Gas betrachtet. Dies verursachte keinen Fehler, weil die daraus berechneten Konstanten sich auf Temperaturen beziehen, bei denen Chlor nicht mehr wesentlich vom idealen Verhalten abweicht.

Das verwendete Gasgemisch wird indessen durch die oben angeführten Analysen nicht ganz genau dargestellt. Das technische Chlor enthält nämlich immer etwas Kohlensäure, die sich bei den beschriebenen Verfahren in dem großen Quantum Jodkaliumlösung bei der ersten Methode löst und bei der zweiten Methode in Natronlauge absorbiert wird. Es ist dies insofern von Bedeutung, als die verdünnenden Gase etwas zu gering erscheinen. Der dadurch entstehende Fehler auf die Konstante ist unerheblich und kleiner als die sonstigen Versuchsfehler. Bei den später beschriebenen Versuchen nach der statischen Methode wird der Kohlensäureeinfluss, der dort wichtig ist, genau berücksichtigt.

#### c) Die einzelnen Versuche.

Zunächst mußte das Reaktionsrohr mit der festen Substanz, die teils aus reinem Magnesiumchlorid oder Oxyd, teils aus 50%igen Gemischen von beiden bestand, gefüllt werden. Um zu verhindern, daß etwas von den Substanzen in die Kapillare gelangte, wurde ein Pfropfen aus Glaswolle vorgelegt. Das Chlormagnesium zog beim Einfüllen immer etwas Feuchtigkeit an, weshalb während des Anheizens trockener Stickstoff oder auch trockene Luft durch das Rohr geleitet wurde, um das Wasser und die sich entwickelnde Salzsäure fortzunehmen. War allmählich die Versuchstemperatur erreicht, so wurde das Reaktionsgefäß durch die Schliffe *E* und *F* mit den übrigen Teilen des Apparates verbunden und das Versuchsgas aus der Bombe in langsamem Strome durchgeleitet. Nachdem das Rohr mit einer Gasmenge ausgespült war, die ein Vielfaches des Rohrinhaltes ausmachte, wurde die Pipette *K* in den Schliff *N* eingesetzt und mit dem Auffangen der Gasprobe begonnen. Es wurden zunächst einige Vorversuche unternommen zu dem Zwecke, die Anordnung zu prüfen. Wirkte dieselbe im erwarteten Sinne, so mußte der bei der Reaktion entstehende Zuwachs an Chlor dem doppelten des Sauerstoffverlustes gleich sein. Da bei der nötigen Umrechnung von Anfangsgas auf Endgas der Stickstoffgehalt auf einen kleinen Bruchteil genau bekannt sein muß, so wurde ein An-

fangsgas mit grossem Stickstoffgehalt verwendet. Folgendes Beispiel zeigt das betreffende Ergebnis.

Anfangsgas:				Endgas:			
ccm	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	ccm	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
	3.2	53.23	28.98		22.63	47.76	31.36

Endgas umgerechnet auf Anfangsgas:

ccm	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
	20.91	44.14	28.98

$$O_{2(a)} - O_{2(e)} = 9.09 \text{ ccm } O_2$$

$$Cl_{2(e)} - Cl_{2(a)} = 17.66 \text{ ccm } Cl_2.$$

Das Verhältnis der beiden Gasvolumina beträgt 1.94 statt 2 und zeigt, daß grössere Fehler in der Anordnung nicht mehr vorhanden sind. Diese eben ausgeführte Rechnung läßt sich leicht in eine einfache Formel kleiden, die wohl ohne weiteres verständlich ist:

$$Cl_{2(e)} \cdot \frac{N_{2(a)}}{N_{2(e)}} - Cl_{2(a)} = 2 \left[ O_{2(a)} - O_{2(e)} \frac{N_{2(a)}}{N_{2(e)}} \right].$$

Nach diesen Vorversuchen konnte zu den eigentlichen Gleichgewichtsversuchen geschritten werden. Die Temperatur mußte möglichst hoch gewählt werden, um nicht Gefahr zu laufen, daß sich wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit das Gleichgewicht nicht einstellt. Durch das Benutzen von Glasröhren war eine Temperatur von 700° als obere Grenze gegeben. Da bei diesen Temperaturen das Gleichgewicht schon ziemlich weit nach der Chlorseite liegt, wurde ein chlorreiches Anfangsgas benutzt, um mit kleinem Umsatz das Gleichgewicht zu erreichen. Spätere Versuche lehrten indessen, daß bei Temperaturen über 600° die Reaktionsgeschwindigkeit ausreicht, um mit Gasgemischen zu arbeiten, die sehr weit vom Gleichgewicht abstehen. Das in die Bombe gefüllte Anfangsgas hatte folgende Zusammensetzung:

$$71.58\% \text{ Cl}_2 \quad 24.73\% \text{ O}_2 \quad 3.69\% \text{ N}_2.$$

Bei der nun folgenden Versuchsreihe wurde teils reines Chlormagnesium, teils ein 50%iges Gemisch von Magnesiumoxyd und Chlorid in das Rohr gefüllt. Die Geschwindigkeit der Gase war ungefähr 30—40 ccm pro Stunde und wurde von Versuch zu Versuch etwas variiert, was allerdings nur innerhalb enger Grenzen möglich war. Die Versuche wurden unterbrochen, wenn die in der Pipette aufgefangene Sauerstoff- und Stickstoffmenge ungefähr 20 ccm betrug,

was einer durchgegangenen Gasmenge von 100 ccm entsprach. Die Dauer eines Versuches war demnach 3—4 Stunden.

### Ausführliche Mitteilung eines Versuches.

Versuch 1. Temperatur:  $T = 665^{\circ}$ ; Barometerstand:  $b = 761$  mm.

### Analyse des Endgases.

Titration des Chlors: Die gesamte ausgespülte Flüssigkeitsmenge verbrauchte 107.0 ccm Thiosulfatlösung entsprechend:

$$107.0 \cdot 1.072 = 114.8 \text{ cm Cl}_2 \text{ bei } 0^{\circ} = 760 \text{ mm.}$$

Bestimmung des Gasrestes:

$$T = 18^{\circ} \cdot b = 761 \text{ mm}$$

Gasvolumen . . . . .	20.0 ccm
Nach Absorption mit Pyrogallol .	3.5 „
	<hr/> 16.5 ccm O <sub>2</sub>
	3.5 „ N <sub>2</sub>

1 ccm Gas von  $18^{\circ}$  und 761 mm feucht = 0.9174 ccm  
von  $0^{\circ}$  760 mm trocken.

$$\begin{aligned} 16.5 \cdot 0.9174 &= 15.14 \text{ ccm O}_2 \text{ red} = 11.37\% \text{ O}_2 \\ 3.5 \cdot 0.9174 &= 3.21 \text{ „ N}_2 \text{ „} = 2.43\% \text{ N}_2 \\ \text{dazu . . . .} &114.80 \text{ cm Cl}_2 = 86.20\% \text{ Cl}_2 \\ &133.15 \text{ ccm Gesamtgas.} \end{aligned}$$

Berechnung der Konstante:

$$k_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} = \frac{86.20}{11.37} \sqrt{0.1137 \frac{761}{760}} = 2.56.$$

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse.

(Die Nummern der Versuche entsprechen der tatsächlichen Versuchsfolge.)

Die in den nachstehenden Tabellen mitgeteilten, bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche ergeben übereinstimmende Konstanten von 2.59 bei  $665^{\circ}$  und 2.18 bei  $621^{\circ}$ . Diese Konstanten erweisen sich unabhängig von kleinen Änderungen in der Strömungsgeschwindigkeit und von der Zusammensetzung des Anfangsgases, wie die Versuche 19 und 20 erkennen lassen. Auch

Tabelle 1.

Temp.  $T = 665^{\circ}$ .

Nr.	Feste Substanz	Anfangsgas Vol.-%			Endgas Vol.-%			Druck in mm	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
1	Mg.Cl <sub>2</sub>	71.58	24.73	3.69	86.20	11.37	2.43	761	2.56
2	50 % ig. Gem.	71.58	24.73	3.69	85.47	10.75	3.78	752	2.59
3	"	71.58	24.73	3.69	86.06	11.40	2.54	753	2.54
4	"	71.58	24.73	3.69	87.52	10.36	2.12	753	2.71
5	"	71.58	24.73	3.69	87.22	10.57	2.21	768	2.70
19	"	O <sub>2</sub> mit wenig N <sub>2</sub>			85.23	11.42	3.35	761	2.52
20	"	O <sub>2</sub> mit viel N <sub>2</sub>			67.23	7.07	25.70	761	2.53

Mittelwert von Kp. = 2.59

Tabelle 2.

Temp.  $T = 621^{\circ}$ .

Nr.	Feste Substanz	Anfangsgas Vol.-%			Endgas Vol.-%			Druck in mm	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
6	50 % ig. Gem.	71.58	24.73	3.69	81.7	14.52	3.78	747	2.12
7	"	71.58	24.73	3.69	83.39	13.76	2.85	754	2.24

Mittelwert von Kp. = 2.18

ist es ohne Einfluß auf die Konstante, ob wir reines Chlormagnesium oder ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid als Bodenkörper verwenden.

Schließlich ist die Übereinstimmung mit den von MOLDENHAUER angegebenen Werten sehr gut. Es tritt dies besonders hervor, wenn wir nach den MOLDENHAUERSCHEN Angaben die Konstanten für  $665^{\circ}$  und  $621^{\circ}$  berechnen und neben die unserigen stellen. Diese mit Hilfe der VAN'T HOFFSchen Formel für die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur ausgeführte Rechnung liefert:

	Temperatur in $^{\circ}$ C:	$621^{\circ}$	$665^{\circ}$
MOLDENHAUER	. . . . .	2.29	2.65
Tabelle 1 u. 2 dieser Arbeit	.	2.18	2.59

Bei der stöchiometrischen Vergleichung des Anfangs- und Endgases der Versuche 1—7 zeigt sich, daß infolge unvermeidlicher Versuchsfehler bei der Bestimmung der kleinen Stickstoffmengen die früher aufgestellte Gleichung bei keinem Versuch erfüllt ist. Berechnet man indessen den bei stöchiometrischer Umsetzung des Anfangsgases zum Endgas zu gewärtigenden Stickstoffgehalt des

letzteren unter der Voraussetzung, daß die Bestimmung aller Bestandteile des Anfangsgases und diejenige des Chlors und Sauerstoffs im Endgas vollkommen fehlerfrei ausgeführt ist und vergleicht den so berechneten Stickstoffgehalt mit dem gefundenen, so dürfen sich größere Abweichungen nicht ergeben.

Die Berechnung, die nach der Formel:

$$N_{2(e)} = \frac{Cl_{2(e)} + 2O_{2(e)}}{2O_{2(a)} + Cl_{2(a)}} \cdot N_{2(a)}$$

ausgeführt ist, liefert folgendes Ergebnis:

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
N <sub>2(e)</sub> Gefunden:	2.41	3.78	2.56	2.11	2.22	3.79	2.86 ccm
N <sub>2(e)</sub> Berechnet:	3.28	3.22	3.27	3.26	3.26	3.33	3.34 ccm

Verteilt man die gefundenen Abweichungen nun auf Anfangs- und Endgas, so kann man sie noch als unterhalb der Versuchsfehlergrenzen gelegen annehmen. Die Vergleichung lehrt also, daß größere Fehler nicht vorgekommen sind.

Versuche, bei denen von der Gegenseite, nämlich von reinem Chlor ausgegangen und entweder Magnesiumoxyd oder ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid verwendet wurde, führte nicht zu derselben Konstanten, sondern zu einem höheren Werte. Die Versuche sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

Temp.  $T = 665^{\circ}$ .

Nr.	Feste Substanz	Anfangsgas	Endgas Vol.-%			Druck in mm	Kp.
			Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
8	Mg.O	Cl <sub>2</sub> mit wenig N <sub>2</sub> u. O <sub>2</sub>	90.90	7.59	1.51	755	3.31
9	50% ig. Gem.	„	90.17	8.12	1.71	755	3.18

Diese Versuche 8 und 9 gaben Anlaß noch einmal von der Sauerstoffseite her die Einstellung des Gleichgewichtes zu versuchen, aber ein Anfangsgas zu verwenden, welches der von der Chlorseite ermittelten Gleichgewichtszusammensetzung schon ziemlich nahe kam. Dabei wurde ein 50% iges Gemisch von Oxyd und Chlorid im Rohre verwendet.

Die Tabelle 4 lehrt die Resultate:

Tabelle 4.

Temp.  $T = 665^{\circ}$ .

Nr.	Feste Substanz	Anfangsgas Vol.-%			Endgas Vol.-%			Druck in mm	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
17	50 % ig. Gem.	80.70	8.20	11.10	81.87	6.82	11.30	755	3.12
18	„	80.70	8.20	11.10	82.37	6.63	11.04	755	3.19

Die Tabellen 3 u. 4 ergeben also eine übereinstimmende und von beiden Seiten ermittelte Konstante von (im Mittel) 3.18.

Die stöchiometrische Vergleichung von Anfangs- und Endgas läßt sich bei den letzten beiden Versuchsreihen nicht gut ausführen. Bei den Versuchen der Tabelle 3 ist der geringe Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Chlors nicht genau ermittelt, während bei den Versuchen der Tabelle 4 die ganze Änderung sehr klein und deswegen der Einfluß geringfügiger Analysenfehler auf die Berechnung sehr groß ist.

Der Umstand, daß die in der Tabelle 1 u. 2 mitgeteilten Versuche eine andere Lage des Gleichgewichts ergeben als die in Tabelle 3 u. 4 zusammengefaßten Experimente, veranlaßten eine weitere Prüfung.

Es sollte noch untersucht werden, wie sich ein Gas mit einem etwas höherem Chlordrucke, als er der Konstanten 2.59 entspricht, beim Überleiten über reines Magnesiumoxyd verhielte. Man konnte nämlich erwarten, auf diese Weise die Konstante 2.59 auch von der Chlorseite zu erreichen. Die Versuche ergaben indessen nicht diese, sondern eine viel tiefere Konstante. Es trat also merkwürdigerweise ein sehr großer Chlorverbrauch ein. Nahm man die Konstante 3.1 für die richtige an, so wäre zu erwarten, daß das Gas unverändert bleiben müßte.

Die Resultate sind in den Tabellen 5 und 6 niedergelegt.

Tabelle 5.

Temp.  $T = 665^{\circ}$ .

Nr.	Feste Substanz	Anfangsgas Vol.-%			Endgas Vol.-%			Druck in mm	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
10	Mg.O	80.70	8.20	11.10	72.81	14.79	12.40	757	1.89
11	„	80.70	8.20	11.10	74.42	13.08	12.50	747	2.04
12	„	80.70	8.20	11.10	73.30	13.89	12.91	745	1.95
13	„	80.70	8.20	11.10	73.86	13.15	12.99	757	2.03
14	„	80.70	8.20	11.10	74.94	12.71	12.36	757	2.10

Tabelle 6.  
Temp.  $T = 714^{\circ}$ .

Nr.	Feste Substanz	Anfangsgas Vol.-%			Endgas Vol.-%			Druck in mm	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
15	Mg.O	80.70	7.20	11.10	76.07	11.90	12.03	757	2.20
16	„	80.70	7.20	11.10	76.12	11.81	12.07	757	2.21

Was die Quelle dieses Verbrauches anlangt, so ist zu beachten, daß sich bei dem stöchiometrischen Vergleich von Anfangs- und Endgas bei den Versuchen 10—16 in allen Fällen der gefundene Stickstoffgehalt des Endgases als zu niedrig erweist gegenüber dem Gehalt, der sich unter der Annahme berechnet, daß Sauerstoff und Chlor im Endgas und alle Bestandteile des Anfangsgases fehlerfrei bestimmt sind.

Folgende Zusammenstellung erläutert diese Verhältnisse:

Versuchs-Nr.	14	15	16	17	18	19	20
N <sub>2(e)</sub> Berechnet:	11.7	11.35	11.41	11.45	11.48	11.40	11.40 ccm
N <sub>2(e)</sub> Gefunden:	12.37	12.51	12.91	12.99	12.36	12.03	12.07 ccm

Ein Vergleich dieser Tabelle mit den Tabellen 5 u. 6 lehrt, daß die Abweichungen weit größer sind als die Versuchsfehler. Führen wir die Berechnung nach der ursprünglichen Formel:

$$\text{Cl}_{2(e)} \frac{N_{2(a)}}{N_{2(e)}} - \text{Cl}_{2(a)} = 2 \left[ \text{O}_{2(a)} - \text{O}_{2(e)} \frac{N_{2(a)}}{N_{2(e)}} \right]$$

aus, wozu wir angesichts der guten Übereinstimmung der Endgasstickstoffgehalte bei den verschiedenen Versuchen berechtigt sind, so ergibt sich folgendes Bild:

Versuchs-Nr.	14	15	16	17	18	19	20
Verschw. Cl <sub>2</sub> :	14.9	14.8	17.9	17.68	13.65	10.9	10.7 ccm
Entst. O <sub>2</sub> :	5.08	3.39	3.7	3.05	3.22	2.18	2.7 ccm

Vorstehende Zahlen lehren, daß durchweg ein Chlorvolumen verschwunden ist, welches das Doppelte des entstandenen Sauerstoffvolumens erheblich übertrifft. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß Chlor in diesem Falle nicht ausschließlich durch Einwirkung auf MgO verbraucht wird, sondern daß es noch eine andere Quelle des Chlorverbrauchs gibt, bei der Chlor verschwindet ohne Sauerstoff in Freiheit zu setzen. Eine einleuchtende chemische Erklärung ist nicht zu entdecken. Man könnte in Übereinstimmung mit dem Resultat

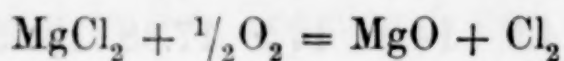
obiger Rechnung daran denken, daß Chlor von dem lockeren, feinpulverigen Magnesiumoxyd adsorbiert wird.

LE CHATELIER hat unlängst darauf hingewiesen,<sup>1</sup> daß bei Dissoziationsprozessen an neu entwickelten Oberflächen Adsorptionserscheinungen auftreten, durch die bedingt ist, daß sich das Gleichgewicht statt monovariant divariant erweist. Der Gegenstand ist im vorliegenden Zusammenhange nicht weiter verfolgt worden, da die Lage des Gleichgewichts bei den von beiden Seiten in den Versuchen der Tabellen 3 u. 4 erreichten Werten, durch die in folgendem beschriebenen Versuche nach der statischen Methode bestätigt worden ist.

Es möge deshalb genügen, hinsichtlich der Abweichungen bei den Strömungsversuchen folgendes festzustellen:

Bei der Einwirkung von reinem Chlor auf Magnesiumoxyd oder auf ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid wurde der richtige Gleichgewichtswert erhalten. Ebenso bei der Verwendung eines Gemisches von Chlor und Sauerstoff, dessen Chlorgehalt nur wenig hinter dem Gleichgewichtswert zurückblieb, wenn dasselbe auf ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid zur Einwirkung gelangte.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff oder eines Chlorsauerstoffgemisches, dessen Sauerstoffgehalt erheblich über dem Gleichgewichtswert liegt, auf Chlormagnesium oder ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid, ging die Chlorentwicklung niemals bis zum Gleichgewichtsbetrag. Es kann noch erwogen werden, ob diese Abweichungen nicht mit der Bildung eines Oxychlorids zusammenhängen. Indessen geht dies aus den Resultaten nicht deutlich hervor. Aus den Versuchen der Tabelle 1 u. 2 berechnet sich eine Wärmetönung von 6520 cal, welche nach Vorzeichen und Gröfse, möglicherweise nur zufällig mit der Wärmetönung der diskutierten Reaktion:



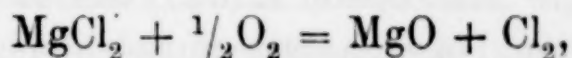
annähernd übereinstimmt, aber jedenfalls der Wärmetönung, wie sie der Mitwirkung eines Oxychlorids entsprechen würden, ganz fernsteht.

Aus den Versuchen der Tabellen 5 u. 6 würde sich eine sehr kleine Wärmetönung mit demselben Vorzeichen nach VAN'T HOFFS Formel berechnen, wie bei den Versuchen der Tabellen 1 und 2, wiederum ohne daß sich hinsichtlich einer Oxychloridbildung daraus ein Anhalt ergäbe.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 69, 90 (ARRHENIUS, Jubelband).

## II. Versuche mit ruhenden Gasen.

Die im vorangegangenen Teil erhaltenen Resultate machen die Bestimmung nach einer, von der ersten unabhängigen Methode wünschenswert. Bei der ersten Methode wurden die Gase im langsamen Strome über den festen Körper geführt und nach dem Austritt analysiert. Statt dessen kann man auch so verfahren, das Gas eine gewisse Zeit lang, die nach Belieben variiert werden kann, mit dem festen Körper in Berührung zu lassen und nachher die Zusammensetzung bzw. die Änderung der Zusammensetzung zu ermitteln. Dieses Verfahren hat im Prinzip schon mancherlei Anwendung gefunden, namentlich zur Bestimmung von Dissoziationen von Gasen, d. h. von solchen Reaktionen, die unter Änderung der Molekühlzahl vor sich gehen, da in diesem Falle eine einfache Druckmessung den Grad der Dissoziation, also den Fortgang der Reaktion ergibt. Man könnte versucht sein, dieses einfache Verfahren auf den Fall unserer Reaktion:



die ja von rechts nach links unter Volumveränderung vor sich geht, anzuwenden. Doch lehrt eine nähere Betrachtung, daß dies in unserem Falle zu ungenau ist.

Man war also genötigt, doch wieder zur chemisch-analytischen Methode zu greifen. Es war eine Anordnung so zu treffen, bei der man Chlor und Sauerstoff mit Magnesiumoxyd bzw. Chlorid bei hoher Temperatur in Berührung bringen, und die im Gleichgewicht befindlichen heißen Gase in geeigneter Weise aus dem Apparat herausschaffen konnte, ohne daß auf dem Wege eine Verschiebung des Gleichgewichts eintrat. Ferner war für eine passende Vorrichtung zu sorgen, um während der Versuche stets konstanten Druck aufrecht zu erhalten.

### a) Versuchsanordnung im allgemeinen.

Zur Herstellung eines thermokonstanten Luftbades wurde ein Stück Nickelblech von 60 cm Länge zu einem Rohr von 5 cm innerem Durchmesser gefalzt, über das Rohr eine Schicht Asbest mit Wasserglas gekittet und darauf Nickeldraht von 2 mm Dicke gewickelt. Über die Wickelung kam nochmals eine Schicht Asbest und das

Ganze wurde mit einem Blechmantel umgeben. Der Zwischenraum zwischen Rohr und Mantel wurde mit Magnesia ausgefüllt. Die Temperaturverteilung in diesem Ofen war so beschaffen, daß bei 665° ein auf  $\pm 5^\circ$  konstantes Gebiet von 25—30 cm Länge vorhanden war. Bei 665° verbrauchte der Ofen 15 Amp. bei 30 Volt Spannung.

(Dieser Ofen hat bis jetzt ca. 1000 Brennstunden ausgehalten, ohne daß sich seine Temperaturverteilung wesentlich geändert hätte.)

Für die Wahl des Reaktionsgefäßes kamen in erster Linie wieder Jenaer Glasröhren in Betracht. Um eine zur Analyse hinreichende Gasmenge auf die Versuchstemperatur zu erhitzen, mußte bei Verwendung des oben erwähnten Nickeldrahtofens mit 25 cm konstantem Temperaturgebiet die lichte Weite des Glasrohres zu mindestens 4 cm gewählt werden. Ein solches Rohr mit einem Volumen von 315 ccm faßt bei der Versuchstemperatur 130—140 ccm Gas. Die Abnahme der Hälfte dieser Gasmenge genügt für eine genaue Bestimmung. An beide Enden des Rohres wurden Glaskapillaren von 1.2 mm Durchmesser angeschmolzen, durch die die Gase zu- und abgeführt werden konnten. Das Einfüllen der festen Substanz geschah vor dem Anschmelzen der einen Kapillare; auch bei jedesmaliger Neufüllung wurde die eine Kapillare abgeschnitten und nach dem Füllen wieder angeschmolzen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die heißen Gase ohne Störung des Gleichgewichtes aus dem Apparat zu schaffen. Es wurde dies erreicht durch Absaugen eines aliquoten Teiles in eine mit der Quecksilberpumpe evakuierte Pipette, die im Interesse der Genauigkeit möglichst groß gewählt wurde. Die Kapillare, durch die das Gas abgesaugt wurde, mußte deshalb am oberen Teil des Rohres angesetzt werden, wie aus der Figur hervorgeht, um das Mitreißen der am Boden befindlichen festen Substanz zu verhindern.

Das verwendete Magnesiumchlorid und Oxyd war dasselbe wie bei den Strömungsversuchen. Die verwendeten Gase Chlor und Sauerstoff wurden aus Bomben entnommen. Von den Verunreinigungen derselben waren Stickstoff und Kohlensäure besonders zu berücksichtigen, die beide als verdünnende Gase wirken. Eine Stickstoffbestimmung war schon deshalb immer vorzunehmen, weil geringe Mengen Luft beim Einfüllen der Gase in der Apparatur verbleiben konnten. Der nicht ganz unbedeutende Kohlensäuregehalt des käuflichen flüssigen Chlors machte hier im Gegensatz zu den Strömungs-

versuchen auch eine genaue Kohlensäurebestimmung notwendig, wie dies bei der Beschreibung der Analysenmethode näher erörtert wird.

### b) Einzelheiten der Versuchsanordnung.

Die einzelnen Teile der Versuchsanordnung erkennt man aus der beifolgenden Fig. 3.

Zum Aufbewahren der Gase dient eine Pipette (*B*) mit Zweiweghahn (*C*) von der Form, wie sie in der Gasanalyse üblich ist. Als Absperrflüssigkeit wurde konzentrierte Chlorcalciumlösung verwendet, eine Flüssigkeit, die wenig Chlor löst und eine geringe Wasserdampftension hat. Durch den Zweiweghahn (*C*) konnte die Verbindung mit der Bombe (*E*) einerseits und dem Reaktionsgefäß (*L*) andererseits hergestellt werden. Die Pipette muß während des Versuchs immer in Verbindung mit dem Reaktionsgefäß stehen, um das Gas, das bei der Reaktion auftritt oder verschwindet zu liefern, bzw. aufzunehmen. Mit Hilfe der Niveaukugel (*A*) kann im Apparat Atmosphärendruck aufrecht erhalten werden. Die Schnelligkeit, mit der während der Reaktion das sich bildende oder verschwindende Gas aus dem Reaktionsgefäß in die Pipette oder umgekehrt strömt, gibt uns ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Wegen des gasförmigen Chlors waren auch hier wie bei den Strömungsversuchen alle Kautschukverbindungen zu vermeiden. Aus Gründen der genügenden Abdichtung wurden auch Glasschliffe nach Möglichkeit vermieden und die Apparate, sofern es anging, durch direktes Anschmelzen verbunden.

An der Pipette sitzt das Phosphorpentoxydrohr (*F*) und daran eine KUNDTsche Glasfeder (*G*) mit dem Hahn (*H*) und dem Schliff (*J*), der die Verbindung mit dem Reaktionsgefäß herstellt. Die Kapillare (*M*) des Reaktionsrohres trägt an einem T-Stück den Schliff (*N*), in den die Gaspipetten (*P*<sub>1</sub>) und (*P*<sub>2</sub>) eingesetzt werden können. Über die Einrichtung dieser Pipetten wird unter Gasanalyse Näheres gesagt werden. Die Füllung der Pipette (*B*) mit Anfangsgas geschieht von den Bomben aus durch die Schwanzbohrung des Hahnes (*C*). Zum Füllen des Reaktionsgefäßes evakuiert man dasselbe mehrere Male mit der Wasserstrahlpumpe bei (*O*) und läßt von der Pipette (*B*) aus Versuchsgas einströmen. Nach dem Füllen wird bei (*O*) abgeschmolzen.

Die Temperaturmessung geschah hier genau wie bei den Strömungsversuchen, mittels eines Thermoelementes, das im Laufe der

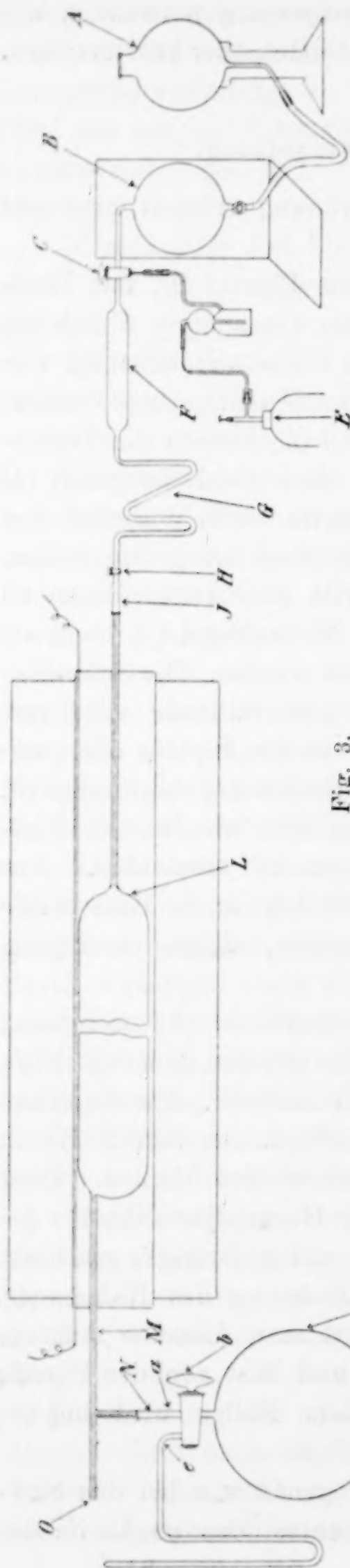


Fig. 3.

Untersuchung öfters nach der früher angegebenen Methode geeicht wurde.

### c) Entnahme und Analyse der Gasproben.

Zur Entnahme der Gasproben dienen Pipetten, deren Einrichtung aus der Zeichnung hervorgeht. Sie besitzen oben einen Zweiweghahn (*b*), an dessen einem Ansatzrohr (*a*) der Schliff sitzt, mit dem die Pipette an die Kapillare des Reaktionsgefäßes angeschlossen wird; an das andere Ansatzrohr (*e*) ist das später zu besprechende Manometer angeschmolzen. Der Hahn (*c*) dient zum Evakuieren der Pipette, sowie zum Aufsteigenlassen der Sperrflüssigkeit. Zur Entnahme der Probe wird die Pipette (*P*) mit der Quecksilberpumpe vollkommen evakuiert, der Hahn (*H*) geschlossen und durch den Zweiweghahn (*B*) die Verbindung der Pipette (*P*) mit dem Reaktionsgefäß hergestellt. Sofort nach dem Einströmen der Gase wird der Zweiweghahn wieder geschlossen. Die aus dem Reaktionsgefäß entnommene Gasprobe konnte durch Öffnen des Hahnes (*H*) sofort wieder durch Anfangsgas aus (*B*) ersetzt werden. Es wurde versucht, darauf eine Methode zur Messung des abgesaugten Gasvolumens zu gründen. Die Sperrflüssigkeit, die von (*A*) nach (*B*) fließt und gleich dem verdrängten Gasvolumen ist konnte aus einer Bürette wieder in das Niveaugefäß (*A*) gegeben und zugleich gemessen werden. Doch ist das so erhaltene Gasvolumen nicht das wirkliche, denn die Reaktion beginnt momentan

momentan und ein Teil des Gases setzt sich schon während des Einfüllens um. Die exakte Analyse einer unter geringem Druck stehenden Mischung von Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure bietet gewisse Schwierigkeiten. Absorptionsflüssigkeiten kann man nicht aufsteigen lassen, denn wenn man sie vorher im Vakuum auspumpt, so muß man fürchten, daß sie nach dem Einsteigen, wenn durch ihre Einführung der Minderdruck verschwunden ist, Gas lösen. Verwendet man sie aber ohne vorheriges Auspumpen, so ist man nicht sicher, wieviel Gas sie im Augenblick des Einsteigens abgeben. Man kann diese Schwierigkeit beseitigen, indem man anfänglich eine kleine Menge der ausgepumpten wässerigen Absorptionsflüssigkeit und danach Quecksilber einsteigen läßt, aber man gerät dann in eine neue Schwierigkeit, da die in Betracht kommenden Stoffe (Hypochloritlösung aus Chlor und eingelassener Natronlauge, Jod-Jodkaliumlösung aus Chlor und eingelassener Jodkaliumlösung) Quecksilber angreifen.

Es wurde eine Methode versucht, die darauf hinauslief, das Gas in der Pipette mit einer abgemessenen Menge reinen Wasserstoffs zu explodieren. Dadurch verschwindet Chlor und Sauerstoff, indem sich Wasser und Salzsäure bilden. Dann läßt man etwas Wasser zu, um die Salzsäure zu lösen, danach Quecksilber aufsteigen und mißt schließlich den überschüssigen Wasserstoff zurück, der zur Bestimmung des Stickstoffs nochmals mit Sauerstoff explodiert werden muß. Das Chlor erhält man aus der Titration der entstandenen Salzsäure, den Sauerstoff aus der Differenz des in der Salzsäure vorhandenen Wasserstoffs gegen den verbrauchten, wobei einem Volumen Sauerstoff zwei Volumina Wasserstoff entsprechen. Es erwies sich aber, daß beim Einlassen von Wasserstoff leicht kleine Luftmengen mit in die unter starkem Minderdrucke stehende Pipette gelangten und daß die Titration der Salzsäure wegen der großen damit befeuchteten Quecksilbermasse nicht leicht genau ausfiel.

Schließlich wendete ich eine mir im Prinzip von Herrn Prof. HABER angegebene Methode an, die darauf beruht, sofort nach dem Einströmen des Gases das Gesamtvolumen durch eine Druckmessung festzustellen, das Chlor durch Quecksilber zu absorbieren, worauf man die übrigen Gase exakt bestimmen kann. Das Chlor wird von Quecksilber ziemlich rasch absorbiert, das sich dabei in ein Gemisch von Kalomel und schaumigen Quecksilber verwandelt. Zu dieser Volumenbestimmung des abgesaugten Gases muß man den Druck, der in der Pipette herrscht, das Volumen der Pipette sowie die

Temperatur kennen. Das Volumen der beiden dazu verwendeten Pipetten wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Für Druckmessungen in Gasen, die Quecksilber angreifen, sind von LADENBURG-LEHMANN,<sup>1</sup> BODENSTEIN<sup>2</sup> und anderen Glas- oder Quarz-manometer konstruiert worden, die aber alle ziemlich diffizil in der Handhabung sind. Es ist jedoch gelungen, in unserem Falle die Druckmessung mittels eines Quecksilbermanometers genügend genau auszuführen, in der Art, daß sich immer zwischen Chlor und Quecksilber ein Luftpölster befand.

Es wurde hierzu ein verkürztes Quecksilbermanometer verwendet, das direkt an das kapillare Ansatzrohr der Pipette angeschmolzen war. Die Längen der beiden Schenkel wurden zu 16 und 8 cm, deren lichte Weite zu 0.4 cm gewählt. Um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern, war das Verbindungsstück zwischen Manometer und Pipette ein enges Kapillarrohr, wodurch auch gleichzeitig einer Diffusion von Chlor in den Manometerraum vorgebeugt war.

Die Bestimmung des Gesamtvolumens einer abgesaugten Probe geschieht nun folgendermaßen. Zunächst wird die Pipette und das Manometer zusammen bis zu einem Druck evakuiert, der etwas höher ist als der später zu messende. Das Manometer wird darauf abgeschlossen, die Pipette völlig evakuiert, die Probe eingesaugt und zum Temperatúrausgleich eine Weile stehen lassen. Wenn das Gas die Zimmertemperatur angenommen hat, verbindet man das Innere der Pipette mit dem Manometer, bis sich der Druck ausgeglichen hat, worauf man den Hahn sofort wieder schließt. Dabei strömt eine geringe Menge Luft aus dem Manometerraum in die Pipette. Es ist dies der Grund, weshalb das Manometer vorher auf einen Druck evakuiert worden war, der etwas höher lag, als der zu messende, weil im anderen Falle Chlor in den Manometerraum kommen und das Quecksilber angreifen könnte. Den Abstand der beiden Quecksilbersäulen liest man auf einer Spiegelskala ab, was auf 0.2 mm genau zu erreichen ist. (Das ist wenn wir beispielsweise 80 ccm Gas anwenden, die in der 550 ccm fassenden Pipette einen Druck von 110 mm haben, auf 0.2% genau.) Es war ferner noch zu untersuchen, ob wegen des aus dem Manometerraum in die Pipette gelangenden Luftvolums eine Korrektur anzubringen war. Das Volumen des Manometerraumes

<sup>1</sup> *Ber. d. deutsch. physik. Ges.* **4** (1906), 20.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **69** (1909), 26.

betrug ungefähr 1 ccm, er faßte also bei 150 mm Druck 0.2 ccm Luft. Da von diesem Volumen jedoch nur ein kleiner Teil in die Pipette kam, so war der Fehler in allen Fällen zu vernachlässigen.

Das Gasvolumen bei der betreffenden Temperatur ist also  $V_t = \frac{p \cdot V}{760}$ , wobei  $p$  der abgelesene Druck und  $V$  das Volumen der Pipette ist. Es zeigte sich, daß der Quecksilbermaniskus in dem kürzeren Rohr stets stärker gewölbt war als der in dem längeren, was zur Folge hatte, daß das Manometer in diesem Fall etwas zu hohen Druck anzeigte. Zur Ermittlung dieses Fehlers wurde die Pipette auf einen bestimmten Druck evakuiert; dann liefs man Quecksilber aufsteigen und führte das Gasvolumen in einen DREHSCHMIDTSchen Apparat über, um es dort direkt zu messen. Die Differenz des aus dem Druck berechneten gegen das gemessene Volumen ergab den Fehler. Bei längerem Gebrauche verschlechterten sich die Manometer etwas. Es rührte dies davon her, daß diese Meniskusfehler, die durch kleine Verunreinigungen der Quecksilberoberfläche hervorgerufen werden, sich bei längerem Arbeiten mit den Manometern etwas vergrößerten. Für die Pipette 1 war bei den ersten Versuchen keine Korrektur deswegen anzubringen. Für die späteren Versuche mußte das berechnete Gasvolumen um 0.5 ccm verkleinert werden. Für die Pipette 2 war eine konstante Korrektur von  $-1.2$  ccm anzubringen. Es wird später gezeigt werden, daß diese Fehler, die auf den ersten Blick etwas groß erscheinen, auf den Volumprozentgehalt des Chlors von keinem großen Einfluß sind.

Ist die Gasprobe in der Pipette nach der oben geschilderten Weise gemessen worden, so läßt man durch den unteren Hahn Quecksilber einsteigen und absorbiert das Chlor unter Umschütteln. Der verbleibende Gasrest muß zur Analyse in eine DREHSCHMIDTSche Apparatur übergeführt werden, was auf folgende Weise geschieht. Die Gaspipette wird zunächst durch einen Gummischlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Niveaokugel verbunden und im inneren Atmosphärendruck hergestellt. Dann führt man in das kapillare Ansatzrohr  $a$  der Pipette eine in ein gebogenes Glasrohr eingesiegelte Stahlkapillare ein, die fast bis zum Hahn reicht und ziemlich genau in das Ansatzrohr paßt. Die vollständige Abdichtung geschieht durch Quecksilber, das in den Schliff eingefüllt wird und infolge seines kapillaren Druckes dichtet. Das Glasrohr ist durch Gummischlauch mit einer Quecksilberpipette verbunden,

so daß Glas an Glas stößt. Sämtliche Verbindungswege sind vor Beginn mit Quecksilber zu füllen. Nachdem die Hähne der beiden Pipetten geöffnet sind, saugt man den Gasrest durch Senken der Niveaokugel langsam und vorsichtig herüber. Von der Quecksilberpipette aus wird das Gas in eine Drehschmidtbürette übergeführt, woselbst die Analyse über Quecksilber ausgeführt wird. Auf den Kohlensäuregehalt des Bombenchlors ist insofern Rücksicht zu nehmen, daß vor der Bestimmung des Sauerstoffs eine genaue Kohlensäurebestimmung auszuführen ist. Kohlensäure wird mit Kalilauge, Sauerstoff mit Pyrogallol bestimmt; der Rest ist Stickstoff. Chlor wird bei dieser Methode indirekt bestimmt und ist deshalb mit den Fehlern der übrigen Bestimmungen behaftet. Indessen wird wegen der großen relativen Menge des Chlors seine Bestimmung dadurch wenig in ihrer Genauigkeit beeinträchtigt. Aus demselben Grunde ist auch der Umstand von geringem Belang, daß der Fehler bei der Messung des Gesamtvolumens ganz auf das Chlor fällt.

Ein anderer Umstand verursacht dagegen größere Fehlerquellen. Bei der Absorption des Chlors durch Quecksilber wird das letztere in ein Gemisch von Merkurochlorid mit schaumigen Quecksilber verwandelt, das sich über dem flüssigen Quecksilber ansammelt und beim Überführen des Gases sehr leicht Gasteilchen zurückhält. Die zurückgehaltene Gasmenge wurde bei einigen Versuchen dadurch bestimmt, daß etwas Cyankali in die Pipette gegeben wurde, welches das Merkurochlorid löst, wodurch die Quecksilberoberfläche wieder blank wird. Das auf diese Weise bestimmte Gasvolumen betrug stets ungefähr 0.5 ccm. Deshalb konnte dieses Volumen von 0.5 ccm bei allen Versuchen als Korrektur in Rechnung gezogen werden. Dies änderte die berechneten Konstanten um ca. 3% ihres Eigenwertes.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Kapillare, durch die das Gas abgesaugt wird, nicht im Gleichgewicht befindliches, sondern Anfangsgas enthält. Indessen lehrt eine Rechnung, daß der hierdurch entstehende Fehler vernachlässigt werden kann.

#### d) Die einzelnen Versuche.

Für die Versuche von der Chlorseite wurde das Reaktionsgefäß mit Magnesiumoxyd, für die von der Sauerstoffseite mit Magnesiumchlorid beschickt. Das Trocknen der Substanzen im Rohr geschah im ersteren Falle durch Anheizen im Luftstrome; im

zweiten Falle wurde zur Vermeidung der Oxychloridbildung trockenes Salzsäuregas durch das Rohr geleitet, bis sämtliches Wasser vertrieben war, das Salzsäuregas durch einen Stickstoffstrom verdrängt und nachher das Anfangsgas eingefüllt. Letzteres bestand bei den Versuchen von der Chlorseite aus käuflichem Chlor aus Stahlflaschen, dem teilweise auch etwas Stickstoff zugesetzt wurde. Bei den Versuchen von der Gegenseite wurden Sauerstoff-Stickstoffgemische oder Luft verwendet. Es wurde auch eine Versuchsreihe unternommen, bei der sich ein Gemisch von Magnesiumchlorid und Oxyd im Rohr befand, über das abwechselnd Sauerstoff und Chlor geleitet wurde. Die erhaltenen Konstanten waren dieselben wie bei Verwendung der reinen Substanzen. Die Versuchsdauer wurde innerhalb weiter Grenzen variiert, die Temperatur während der Dauer eines Versuchs nach Möglichkeit konstant gehalten. Etwaige freiwillige Änderungen wurden sofort durch Regulierung der Heizstromstärke ausgeglichen. Das Thermoelement konnte zur Kontrolle der Temperaturverteilung längs des ganzen Ofens verschoben werden. Nachfolgende Tabellen geben die Resultate.

#### Ausführliche Mitteilung eines Versuchs.

Das Rohr ist vor dem Anschmelzen der Kapillare bei (*L*) mit einer größeren Menge Magnesiumoxyd beschickt worden. Nachdem sämtliche Verbindungen hergestellt sind, wird der Ofen auf die konstante Temperatur von  $665^{\circ}$  geheizt. Ist das geschehen, so wird der Hahn (*H*) geschlossen, das Rohr bei (*O*) mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, darauf der Hahn (*H*) geöffnet, so daß das Anfangsgas, in diesem Falle Chlor mit etwas Stickstoff, einströmen kann. Diese Operation wird dreimal wiederholt, um die Luft aus dem Rohr zu verdrängen und dann bei (*O*) abgeschmolzen. Die Pipette *B* bleibt jetzt dauernd in Verbindung mit dem Reaktionsgefäß unter zeitweiser Regulierung des Druckes auf eine Atmosphäre mit Hilfe der Niveaukugel (*A*). Nach 6 Stunden wird der Versuch unterbrochen. Zu diesem Zweck wird die Pipette *P* mit der Quecksilberpumpe evakuiert, der Hahn (*H*) geschlossen, der Hahn (*b*) der Pipette mit dem Reaktionsgefäß verbunden und nach erfolgtem Druckausgleich wieder geschlossen. Die entnommene Gasprobe kann durch Öffnen des Hahnes (*H*) wieder durch Anfangsgas ersetzt und sofort ein zweiter Versuch angeschlossen werden. Die Ausführung der Gasanalyse ist bereits früher beschrieben.

Temperatur  $665^{\circ}$ . Druck 755 mm. Dauer 6 Stunden.

Bestimmung des Gesamtgasvolumens in der Pipette ( $V = 553.2$  ccm).

Messung des Druckes:  $t = 16.2^\circ$ .  $p = 107.2$  mm.

$$\text{Gesamtgasvol.: } V_0 = \frac{V \cdot p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot t} = \frac{553.2 \cdot 107.2}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot 16.2} = 73.65 \text{ ccm (red.)}$$

Analyse des Gasrestes.  $b = 755$  mm.  $t = 11^\circ$ .

	$V_1 = 9.3$ ccm	1.7 ccm $\text{CO}_2$	Reduz. Gasvolumina:
Nach Absorption mit KOH:	$V_2 = 7.6$ ccm	6.5 ccm $\text{O}_2$	6.11 ccm $\text{O}_2$
Nach Absorption mit Pyrogallol:	$V_3 = 1.1$ ccm	1.1 ccm $\text{N}_2$	2.60 ccm $\text{N}_2 + \text{CO}_2$

Berücksichtigung des Umstandes, daß 0.5 ccm Gas im Quecksilberschlamm zurückblieb, liefert:

6.4 ccm  $\text{O}_2$ ,  
2.8 „  $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ .

Chlor berechnet sich aus der Differenz:

$$\text{Gesamtgasvolum} - \text{Gasrest} = 75.65 - 9.2 = 64.45 \text{ ccm.}$$

Wir finden also:

	Volumprocente:
64.43 ccm $\text{Cl}_2$	87.50% $\text{Cl}_2$
6.40 „ $\text{O}_2$	8.69 „ $\text{O}_2$
2.80 „ $\text{N}_2 + \text{CO}_2$	3.81 „ $\text{N}_2 + \text{CO}_2$
	100.00%

Die Konstante ergibt sich zu:

$$k_p = \frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} = \frac{87.50}{8.69} \sqrt{0.0869 \cdot \frac{755}{760}} = 2.96.$$

Tabelle 7.

Im Rohr Magnesiumoxyd. Anfangsgas Chlor aus der Bombe mit einer wechselnden Menge Stickstoff. Temp.  $T = 665^\circ$ .

Nr.	Endgas Vol.-%			Druck	Versuchsdauer	Kp.
	$\text{Cl}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$			
21	87.50	8.69	3.81	755	6 <sup>h</sup>	2.96
22	87.54	8.39	4.07	755	5	3.01

Tabelle 8.

Feste Substanz und Anfangsgas wie oben.

Nr.	Temp.	Endgas Vol.-%			Druck	Versuchsdauer	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			
23	714°	89.46	6.84	3.70	752	3 <sup>h</sup>	3.40
24	621	84.28	11.32	4.40	761	5	2.50

Tabelle 9.

Im Rohr reines Magnesiumchlorid. Anfangsgas Sauerstoff mit wechselnden Mengen Stickstoff. Temp.  $T = 665^\circ$ .

Nr.	Endgas Vol.-%			Druck	Versuchsdauer	Kp.
	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			
25	88.81	8.66	2.53	759	1 <sup>1/2</sup> <sup>h</sup>	3.01
26	88.08	9.23	2.69	746	2 <sup>1/2</sup>	2.88
27	88.50	9.21	2.29	746	1	2.89
28	76.24	6.43	17.33	750	5	2.99

Wie die vorliegenden Versuche zeigen, erhält man ausgehend von reinem Chlor und Magnesiumoxyd dieselbe Konstante wie wenn man von Sauerstoff und Magnesiumchlorid ausgeht. Die Konstante zeigte sich auch unabhängig von der innerhalb der Grenzen von 1—6<sup>h</sup> variierten Versuchsdauer.

Tabelle 10.

Im Rohr ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid. Temp.  $T = 665^\circ$ .

Nr.	Anfangsgas	Endgas Vol.-%			Druck	Versuchsdauer	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (Cl <sub>2</sub> )			
29	O <sub>2</sub> mit N <sub>2</sub>	86.79	8.89	4.32	751	3 <sup>h</sup>	2.90
34	„	84.80	7.60	7.60	756	5	3.07
35	„	84.89	7.88	7.23	757	10	3.02
36	Bombe Cl <sub>2</sub> mit N <sub>2</sub>	75.73	6.81	17.46	755	3	2.90
37	O <sub>2</sub> mit N <sub>2</sub>	83.53	7.85	8.62	762	5	2.99

Tabelle 11.

Im Rohr ein hälftiges Gemisch von Oxyd und Chlorid. Temp.  $T = 621^\circ$ .

Nr.	Anfangsgas	Endgas Vol.-%			Druck	Versuchsdauer	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (Cl <sub>2</sub> )			
38	O <sub>2</sub> mit wenig N <sub>2</sub>	86.41	11.90	1.69	746	10 <sup>h</sup>	2.48
39	„	86.92	11.28	1.80	746	3	2.56
40	Bomben Cl <sub>2</sub> mit N <sub>2</sub>	81.68	10.02	9.30	755	11	2.57

Es blieb nun noch übrig, zu untersuchen, ob über einem hälftigen Gemisch von Oxyd und Chlorid dieselben Konstanten erhalten werden konnten. Bei den nun folgenden beiden Versuchsreihen wurde ein hälftiges Gemisch von Magnesiumoxyd in das Rohr gefüllt, über das abwechselnd Chlor und Sauerstoff geleitet wurde.

Die Tabellen 10 u. 11 lehren, daß die über einem 50%igen Gemisch von Oxyd und Chlorid von beiden Seiten ermittelten Werte für die Konstante, mit denen über den reinen Substanzen ermittelten gut übereinstimmen.

### Zusammenfassung der statischen Versuche.

1. Temp.  $T = 665^{\circ}$ .

Nr.	Anfangsgas	Substanz im Rohr	Konstante	Mittelwert
21	Cl <sub>2</sub>	MgO	2.96	2.97
22	Cl <sub>2</sub>	MgO	3.01	
25	O <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	3.01	
26	O <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	2.88	
27	O <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	2.89	
28	O <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	2.99	
29	O <sub>2</sub>	50%iges Gemisch	2.90	
34	O <sub>2</sub>	„	3.07	
35	O <sub>2</sub>	„	3.02	
36	Cl <sub>2</sub>	„	2.90	
37	O <sub>2</sub>	„	2.99	

2. Temp.  $T = 621^{\circ}$ .

Nr.	Anfangsgas	Substanz im Rohr	Konstante	Mittelwert
24	Cl <sub>2</sub>	MgO	2.50	2.53
38	O <sub>2</sub>	50%iges Gemisch	2.48	
39	Cl <sub>2</sub>	„	2.56	
40	Cl <sub>2</sub>	„	2.57	

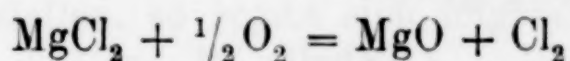
3. Temp.  $T = 714^{\circ}$ .

Nr.	Anfangsgas	Substanz im Rohr	Konstante	Mittelwert
23	Cl <sub>2</sub>	MgO	3.40	3.4

Die mitgeteilten Versuche ergeben für die Gleichgewichtslage bei 665° den Wert 2.97 im Mittel, während bei den Strömungsversuchen die von beiden Seiten ermittelte Konstante bei derselben

Temperatur 3.18 betrug. Der aus den statischen Versuchen ermittelte Wert geht indessen auf eine grössere Anzahl Bestimmungen zurück, beansprucht also etwas grössere Genauigkeit. Immerhin kann man von einer Übereinstimmung der nach zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sprechen. Die bei 621° angestellten Versuche ergeben 2.53 als Mittelwert. Eine Bestimmung wurde auch bei 714° ausgeführt und ergab die Konstante 3.4, doch konnten keine weiteren Versuche bei dieser Temperatur angestellt werden, da die Glasröhren zu sehr litten. Die aus diesen Werten nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechnete Wärmetönung für die Mitteltemperatur betrug 6066 cal für 644°. Diese Wärmetönungen beziehen sich auf konstanten Druck, sind also unmittelbar mit den Werten vergleichbar, welche aus den kalorimetrischen Versuchen von BERTHELOT<sup>1</sup> und THOMSEN<sup>2</sup> folgen.

Nach diesen Angaben beträgt die Wärmetönung der Reaktion:



—7700 g Cl bei Zimmertemperatur.

Aus einer Erwägung hinsichtlich der Werte der spezifischen Wärmen ist zu entnehmen, daß die Wärmetönung mit steigender Temperatur kleiner werden muß. Die kalorimetrischen Daten sind also jedenfalls mit den Resultaten, die wir hinsichtlich der Wärmetönung ableiten, bei Zugrundelegung der Vorstellung, daß ausschließlich die umkehrbare Bildung von Oxyd und Chlorid in Frage kommt, im Einklang.

Es ist entschieden bemerkenswert, daß die Versuche der Tabellen 1 und 2, die bei denselben Temperaturen wie die zuletzt genannten Versuche ausgeführt wurden, aber für das Gleichgewicht die niedrigen und nur von der Sauerstoffseite erreichten Konstanten 2.59 und 2.18 lieferten, bei der Berechnung nach VAN'T HOFF nahezu dieselbe Wärmetönung von —6520 cal ergaben. Schliesslich sei auch bemerkt, daß MOLDENHAUER aus seinen Zahlen sehr ähnliche Werte, nämlich —5645 cal bei 500° C und —5475 cal bei 575° C ableitet. Wie aus der nun folgenden letzten Versuchsreihe hervorgeht, finden wir auch bei Verwendung der statischen Methode ähnliche Unregelmäßigkeiten wieder, wie sie im voran-

<sup>1</sup> Thermochemie, Bd. 1, S. 257.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. 11 (1875), 252. Thermochem. Unters., Bd. 3, S. 243.

gegangenen Teil beschrieben sind. Es wurde bei den statischen Versuchen des öfteren die Beobachtung gemacht, daß die über reinem Magnesiumchlorid oder einem hälftigen Gemisch von Oxyd und Chlorid ermittelte Konstante bei längerer Benutzung ein und derselben festen Substanz von dem anfänglich richtigen Wert auf einen viel tieferen, d. h. einem viel kleineren Chlordruck entsprechenden Wert sinkt. Diese Beobachtung wurde anfänglich nicht weiter beachtet, weil die Annahme sehr nahe lag, daß infolge der sukzessiven Einwirkung von Sauerstoff das Chlor des Chlormagnesiums aufgebraucht wäre. Jedoch lehrten einige zur Aufklärung unternommenen Versuche, daß diese Annahme nicht richtig war, da es gelang, denselben niedrigen Wert auch von der Chlorseite aus zu erreichen.

Diese Versuchsreihe, die sich unmittelbar an den in der Tabelle 10 angeführten Versuch Nr. 29 anschließt, wird in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 12.

Temp.  $T = 665^{\circ}$ .

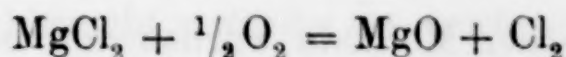
Nr.	Anfangsgas	Endgas Vol.-%			Druck in mm	Dauer	Kp.
		Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			
30	O <sub>2</sub> mit wenig N <sub>2</sub>	78.84	16.33	3.83	750	3 <sup>h</sup>	1.96
31	O <sub>2</sub> mit viel N <sub>2</sub>	29.04	4.37	66.59	752	2	1.38
32	Cl <sub>2</sub> mit wenig N <sub>2</sub>	74.45	22.70	2.85	748	4	1.55
33	„	75.79	19.96	4.25	748	2	1.68

Mittelwert: 1.64

Wir sehen also hier wie bei den Strömungsversuchen eine Störung, welche so beschaffen ist, daß wir scheinbar eine andere Gleichgewichtslage finden, wobei im vorliegenden Falle sogar die kleineren Zahlen sich von beiden Seiten her erreichbar erweisen. Man könnte daran denken, daß bei längerem Gebrauche der Reaktionsmasse die festen Stoffe Chlorid und Oxyd in langsamer Reaktion Oxychlorid bilden. Es spricht dafür vielleicht der Umstand, daß diese letztgenannte Abweichung nur bei Verwendung von reinem Chlorid oder einem hälftigen Gemische beobachtet wurde, wo immer eine Zusammensinterung der festen Masse stattfand, aber niemals bei Verwendung von reinem Magnesiumoxyd allein, das stets pulverig bleibt. Um den Sachverhalt genauer aufzuklären, müßte man auch die Veränderung des festen Körpers während der Reaktion verfolgen, was indessen ziemliche Schwierigkeiten hat, weil möglicherweise

nur die Oberfläche der festen Substanzen mit den Gasen in Reaktion tritt.

Das eine, was nach diesen Versuchen wohl mit Sicherheit festgestellt sein dürfte, ist der Wert für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



$$\text{zu } k_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}};$$

$$k_p \sim 3 \text{ bei } 665^\circ \text{ und } k_p \sim 2.5 \text{ bei } 621^\circ,$$

wobei  $p$  die Partialdrucke in Atmosphären bedeuten.

### III. Zusammenfassung und theoretische Erörterung.

Wenn wir die vorliegenden Werte über das untersuchte Gleichgewicht zusammenstellen, so ergibt sich folgendes Bild:

MOLDENHAUER hat für die Konstante, wenn wir als Definition derselben den Ausdruck:

$$k_p = \frac{\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

wählen, folgende Zahlenreihe nach der statischen Methode ermittelt:

$$\begin{array}{l} \text{Temp. in } ^\circ\text{C: } T_1 = 621^\circ; \quad T_2 = 665^\circ; \quad T_3 = 700^\circ; \\ \text{Konstante: } k_p = 2.29^\circ; \quad k_p = 2.65^\circ; \quad k_p = 2.95^\circ. \end{array}$$

(Die Werte für  $T_1$  und  $T_2$  sind für die hier benutzten Temperaturen umgerechnet.) Bei dem hier beschriebenen Versuche ergeben sich von der Sauerstoffseite her nach der dynamischen Methode für das Gleichgewicht (vgl. Tabelle 1 und 2):

$$\begin{array}{l} \text{Temp. in } ^\circ\text{C: } T_1 = 621^\circ; \quad T_2 = 665^\circ; \\ \text{Konstante: } k_p = 2.18^\circ; \quad k_p = 2.59^\circ. \end{array}$$

Diese Werte passen ausgezeichnet zu den MOLDENHAUERSCHEN, erfüllen aber nach dem Ergebnis der weiteren Versuche nach der dynamischen und der statischen Methode nicht die Bedingung, daß sie auch von der Chlorseite her erreicht werden können. Die von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewichtswerte liegen etwas höher und konnten nach der dynamischen Methode erreicht werden, indem einerseits von reinem Chlor und andererseits von einer Chlor-Sauerstoffmischung, die im Chlorgehalt nur wenig hinter dem Gleich-

gewichtsgehalt zurückstand, ausgegangen wurde. Der erhaltene Mittelwert (vgl. Tabelle 3 und 4) ist folgender:

$$\begin{aligned} \text{Temp. in } ^\circ \text{C: } T &= 665^\circ; \\ \text{Konstante: } k_p &= 3.18^\circ. \end{aligned}$$

Nach der statischen Methode wurden von beiden Seiten her die folgenden Werte ermittelt:

$$\begin{aligned} \text{Temp. in } ^\circ \text{C: } T &= 621^\circ; \quad T = 665^\circ; \quad T = 714^\circ; \\ \text{Konstante: } k_p &= 2.53^\circ; \quad k_p = 2.97; \quad k_p = 3.4^\circ. \end{aligned}$$

Die Berechnung nach VAN'T HOFF ergibt in allen Fällen eine Wärmetönung von ungefähr 6000 g cal bei konstantem Druck in dem untersuchten Temperaturgebiet, was mit den kalorimetrischen Daten für die umkehrbare Bildung von Magnesiumchlorid aus Magnesiumoxyd und Chlor im Einklang steht.

Schließlich sind noch die von den letzteren abweichenden Resultate, die in den Tabellen 5, 6 und 11 niedergelegt sind, zu erwähnen. Die Tabellen 5 und 6 zeigen, daß ein Gas, das infolge seines unterhalb des Gleichgewichtswertes liegenden Chlordruckes überhaupt nicht mehr mit Magnesiumoxyd reagieren sollte, dennoch beim Überleiten über Oxyd einen starken Chlorverbrauch ergibt. Die auf diese Weise erhaltenen Konstanten haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Temp. in } ^\circ \text{C: } T &= 665^\circ; \quad T = 711^\circ; \\ \text{Konstante: } k_p &= 2.0^\circ; \quad k_p = 2.2^\circ. \end{aligned}$$

Es sind Gründe vorhanden, in diesem Falle eine Adsorption des Chlors von dem feinpulverigen Magnesiumoxyd anzunehmen. Nach LE CHATELIER<sup>1</sup> könnte eine solche Adsorption bedingen, daß sich das Gleichgewicht statt monovariant divariant erweist.

Was nun noch die Versuche der Tabelle 11 anlangt, so zeigen sie, daß bei längerer Benutzung derselben festen Substanz, bestehend aus Magnesiumchlorid oder einem hälftigen Gemisch von Chlorid und Oxyd, die Konstante von dem anfänglich richtigen Wert auf einen viel tieferen sinkt. Und zwar gelang es, diese niedrige Konstante von beiden Seiten zu erreichen. Das Mittel dieser Werte ist:

$$\begin{aligned} \text{Temp. in } ^\circ \text{C: } T &= 665^\circ; \\ \text{Konstante: } k_p &= 1.64^\circ. \end{aligned}$$

<sup>1</sup> l. c.

Als Grund für diese Abweichung wurde eine Veränderung am festen Körper angenommen, vielleicht in der Weise, daß sich aus festem Magnesiumchlorid und Oxyd in langsamer Reaktion Oxychlorid bildet.

Bei der Undeutlichkeit, welche über die Rolle des Magnesiumoxychlorids noch herrscht, würde es erwünscht sein, wenn sich zeigen ließe, daß der von beiden Seiten gefundene Wert der Gleichgewichtskonstanten von ungefähr 3.0 bei 665° und 2.52 bei 621° einerseits mit der Wärmetönung der ohne Oxychloridbildung verlaufenden Umsetzung, wie sie aus den BERTHELOT und THOMSONSchen Daten hervorgeht und andererseits mit den LE CHATELIER-FORCRAND<sup>1</sup> und NERNSTSchen<sup>2</sup> Rechnungen harmonierte.

Wenden wir die LE CHATELIER-FORCRANDSche Formel auf unseren Fall an, wie dies schon von HABER und FLEISCHMANN geschehen ist, so erhalten wir:

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \log k_p = - \frac{7700}{4.571 T} + \frac{16}{4.371};$$

Der hieraus folgende Wert für  $\log k_p$  bei 938° abs. beträgt 1.704 statt des tatsächlichen 0.477. Wir können indessen Übereinstimmung bekommen, wenn wir für die Konstante 16 des obigen Ausdrucks den Wert 10.39 wählen. Alsdann wird:

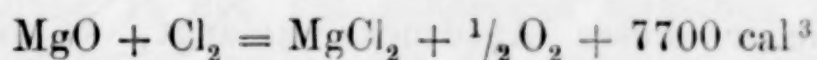
$$\log k_p = - \frac{7700}{4.571 \cdot 938} + \frac{10.39}{4.571} = 0.477;$$

$$k_p = 3.0.$$

Diese obige Konstante 16 geht aus der Differenz zweier Konstanten (32—16) hervor, die wie ähnliche Fälle lehren, einzeln um mehrere Einheiten unsicher sind, so daß kein Widerspruch der Erfahrung mit der in Rede stehenden Annäherungsregel vorliegt.

In einer großen Reihe von Fällen gestattet das NERNSTSche Wärmetheorem Gleichgewichtskonstanten aus rein thermischen Größen in sehr bemerkenswerter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen.

Wenn wir nun versuchen, auf den Fall unsere Reaktion:



<sup>1</sup> HABER, Thermodynamik, S. 75.

<sup>2</sup> Göttinger Nachr. 1906.

<sup>3</sup> Die Gleichung ist diesmal umgekehrt, d. h. so geschrieben, daß der Vorgang unter positiver Wärmetönung verläuft; es geschieht dies, um unmittel-

zunächst die von NERNST angegebene Näherungsformel:

$$\log k_p = - \frac{Q}{4.571 T} + \sum \nu 1.75 \log T + \sum \nu C$$

anzuwenden, so stoßen wir auf große Abweichungen. Zum Verständnis derselben erwägen wir, daß obiger Ausdruck sich daher leitet, daß das KOPPSche Gesetz beim absoluten Nullpunkt als streng gültig angenommen, die spezifische Wärme eines Gases pro Mol um 3.5 höher als die des entsprechenden festen Stoffes gesetzt und die Temperaturfunktion der spezifischen Wärmen vernachlässigt wird. Im vorliegenden Falle geht in die Rechnung die Differenz der folgenden spezifischen Wärmen ein.

$$[C_{\text{Cl}_2(\text{Gas})} - C_{\text{Cl}_2(\text{fest})}] - [\frac{1}{2} C_{\text{O}_2(\text{Gas})} - C_{\text{O}(\text{fest})}] = \sigma;$$

wobei  $\sigma$  mit Vernachlässigung des Temperaturganges der spezifischen Wärmen nach NERNST  $\sum \nu 1.75 = 0.875$  betragen sollte. Diese Vernachlässigung aber ist im vorliegenden Falle nicht möglich, denn setzen wir:

Nach KOPP: <sup>1</sup>	Nach PIER. <sup>2</sup>
$C_{\text{O}(\text{fest})} = 4.0;$	$\frac{1}{2} C_{\text{O}_2(\text{Gas})} = 3.3175 + 0.000225 T$
$C_{\text{Cl}_2(\text{fest})} = 12.8;$	$C_{\text{Cl}_2(\text{Gas})} = 7.416 + 0.0005 T,$

so folgt für die beiden Klammerwerte:

$$\begin{aligned} [C_{\text{Cl}_2(\text{Gas})} - C_{\text{Cl}_2(\text{fest})}] &= -5.384 + 0.0005 T \\ [\frac{1}{2} C_{\text{O}_2(\text{Gas})} - C_{\text{O}(\text{fest})}] &= -0.6825 + 0.000225 T \\ \hline \sigma &= -4.7015 + 0.000275 T, \end{aligned}$$

also ein ganz anderer Wert, wie ihn die Näherungsformel verlangt.

Versuchen wir uns des genaueren Ausdruckes von NERNST zu bedienen, welcher lautet:

$$\log k_p = - \frac{Q_0}{4.571 T} + \sum \nu 1.75 \log T + \frac{\sum n \beta_0 + \sum \nu \beta}{4.571} T + \sum \gamma C,$$

so stoßen wir auf die Schwierigkeit, daß das dritte Glied der rechten Seite nicht genügend bekannt ist. Was die Bedeutung der einzelnen Glieder dieses Ausdrucks anlangt, so ist das Glied

baren Anschluß an die NERNSTschen Formeln zu gewinnen. Die Konstante bleibt dieselbe wie früher.

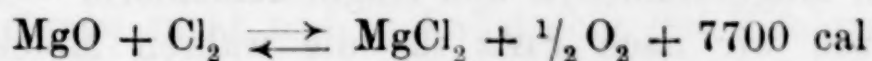
<sup>1</sup> HABER, Thermodynamik.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 62, 385; Z. f. Elektrochem. 1909, 539.

$\sum \nu 1.75 \log T$  schon bei Besprechung der Näherungsformel abgehandelt worden. Das Glied  $\sum \nu C$  bedeutet die Summe der chemischen Konstanten und der Ausdruck  $\sum n \beta_0 + \sum \nu \beta$  stellt den Unterschied, den die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe haben, dar.

Die spezifischen Wärmen der beiden gasförmigen Bestandteile Chlor und Sauerstoff sind uns in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch die neueren Untersuchungen von PIER<sup>1</sup> gegeben, allein über die spezifischen Wärmen der beteiligten festen Stoffe Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid sind wir nicht unterrichtet.

Setzen wir entsprechend der Reaktionsgleichung:



den Wert  $\sum \nu 1.75 = 0.875$  und  $\sum \nu C = 3.0 - 1.4 = 1.6$ ,

so werden unsere experimentellen Gleichgewichtskonstanten genügend dargestellt, wenn wir:

$$Q_0 = 10000 \text{ g cal}$$

und  $\sum n \beta_0 + \sum \nu \beta = 0.00677$  setzen.

Wir erhalten dann:

$$\log k_p = -\frac{10000}{4.571 \cdot T} + 0.875 \log T - \frac{0.00677}{4.571} T + 1.6;$$

woraus folgt:

Temp. in ° C:	Gef.: $k_p$	Ber.: $k_p$
665°	2.97	3.02
621°	2.53	2.58
714°	3.40	3.48.

Die hier gemachten Annahmen bedingen, daß die Wärmetönung entsprechen sollte:

$$Q_T = 10000 + 1.75 T - 0.0067 T^2.$$

Aus der annähernden Übereinstimmung beobachteter und berechneter Konstanten folgt ohne weiteres, daß dieser Ausdruck für die Wärmetönung in der Tat annähernd dieselben Werte für die Versuchstemperaturen ergibt, wie die bekannte Berechnung nach VAN'T HOFF aus paarweise zusammengefaßten Gleichgewichtswerten.

Aber die Wärmetönung bei Zimmertemperatur folgt mit 9900 g cal

<sup>1</sup> l. c.

ziemlich abweichend von dem experimentell bestimmten Wert nach BERTHELOT und THOMSEN.

Verfolgen wir die Konsequenzen des Ausdrucks weiter, so erkennen wir, daß der Wert;

$$\frac{dQ}{dT} = 1.75 - 2 \cdot 0.0067 T$$

den Unterschied der wahren spezifischen Wärmen der folgenden Stoffe darstellen sollte:

$$[\text{MgO} - \text{MgCl}_2] - [\frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{Gas})} - \text{Cl}_{2(\text{Gas})}].$$

Nach REGNAULTS<sup>1</sup> Angaben beträgt die Differenz der spezifischen Wärmen von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid  $-8.7$  bei etwa  $60^\circ \text{C}$ . Setzen wir nach PIER für die wahren Molekularwärmen von Chlorgas und Sauerstoffgas bei konstantem Druck:

$$\begin{aligned} C_{p\text{O}_2} &= 7.416 + 0.001 T, \\ \frac{1}{2} C_{p\text{Cl}_2} &= 3.3175 + 0.00045 T, \end{aligned}$$

so erhalten wir für:

$$\frac{1}{2} C_{\text{O}_{2(\text{Gas})}} - C_{\text{Cl}_{2(\text{Gas})}}$$

bei  $333^\circ \text{abs.}$   $-4.282$ , also insgesamt

$$-4.4,$$

während die obige Formel abweichend

$$-2.25$$

für dieselbe Gröfse ergibt.

Unter diesen Umständen wird die weitere theoretische Erörterung zweckmäfsig bis zur Feststellung genauer Daten über den Temperaturgang der spezifischen Wärmen von Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd vertagt werden müssen. Auch mag bemerkt sein, daß hinsichtlich der Wärmetönung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur keine grofse Sicherheit durch die vorliegenden Daten gegeben ist.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. HABER, möchte ich auch an dieser Stelle für das immerwährende Interesse an dieser Arbeit und die wirksame Unterstützung bei der Ausführung derselben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Dr. JUST bin ich für freundliche Beihilfe ebenfalls zu Dank verpflichtet.

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen.

Karlsruhe, Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1910.

## Zur Zerlegung des Ytterbiums.<sup>1</sup>

Von

C. AUER v. WELSBACH.

Angesichts der Beharrlichkeit, mit der Herr G. URBAIN die Priorität der Entdeckung der Ytterbiumelemente für sich in Anspruch zu nehmen sucht und in Anbetracht des Erfolges, den seine Bemühungen bisher bei einigen Fachgenossen gehabt haben, sehe ich mich veranlaßt, diese „Frage“ noch einmal aufzurollen und an der Hand der vorliegenden Publikationen in ausführlicher Weise den wahren Sachverhalt darzulegen.

Die Spaltbarkeit des Ytterbiums habe ich zu Anfang des Jahres 1905 entdeckt. Einige Monate später berichtete ich über diese Entdeckung an die kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Dieser Bericht wurde in der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 30. März 1905 vorgelegt und ist im Akademischen Anzeiger, Jahrgang 1905, Nr. X, erschienen.

In diesem Berichte habe ich festgestellt, daß das Ytterbium hauptsächlich aus zwei Elementen besteht, deren Funkenspektren Teile des Ytterbiumspektrums sind, daß jedoch einzelne Linien beiden Spektren gemeinsam zu sein scheinen.

Der wörtliche Abdruck dieses Berichtes findet sich in der Beilage (1).

In der Mitte 1906 erschienenen Arbeit „Über die Elemente der Yttergruppe (erster Teil)“ (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CXV, Abt. IIb, Juli 1906) schilderte ich die Trennungsergebnisse, die durch die fraktionierte Krystallisation der Doppelammonoxalate der Ytterelemente erzielt worden waren.

In dieser Abhandlung habe ich zum Schlusse hervorgehoben, daß das Funkenspektrum der Kopffraktion der Ytterbiumreihe, mit dem gewöhnlichen Ytterbiumspektrum verglichen, höchst auffallende Veränderungen zeigte; siehe Beilage (2).

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem. naturw. Klasse, Bd. CXVIII, Abt. II, b, Oktober 1909.

Nochmals brachte ich die Zerlegung des Ytterbiums zur Sprache in der im Jahre 1906 erschienenen Arbeit „Bemerkungen über die Anwendung der Funkenspektren bei Homogenitätsprüfungen“ (Festschrift ADOLF LIEBEN und LIEBIGs Annalen der Chemie, 351. Bd.). Darin heisst es auf S. 464 u. f. wörtlich:

„Bei der Untersuchung der Ytterbiumammoniumoxalate waren mir eigentümliche Erscheinungen aufgefallen, die dafür sprachen, daß das Ytterbium kein einheitlicher Körper sei. Ich verglich zunächst die verschiedenen Fraktionen unter sich und auch mit früher dargestelltem reinen Ytterbium, konnte aber trotz sorgfältigsten Vergleichens keine Anhaltspunkte für die Richtigkeit meiner Vermutung finden. Dessenungeachtet setzte ich das Fraktionieren weiter fort. Nach längerer Zeit gewann ich dann ein Präparat, das bei schwachem Funken in einigen dem Ytterbium überaus charakteristischen Linien im Rot im Vergleiche zu anderen Ytterbiumpräparaten ganz deutliche Intensitätsänderungen aufwies. Bei dem Weiterschreiten des Trennungsprozesses wurden diese Veränderungen allmählich markanter. Einzelne Linien im Rot begannen zu verblassen, andere traten dafür mit um so größerem Glanze auf. Jetzt erst machten sich die Helligkeitsänderungen der Linien auch in den übrigen Teilen des Spektrums bemerkbar.

Als ich dann später, nach langwieriger Fortsetzung der Trennungsprozesse, die am weitesten voneinander abstehenden Ytterbiumfraktionen verglich, trat die völlige Verschiedenheit der beiden Spektren mit großer Deutlichkeit hervor. Mit dem Fortschreiten des Zerlegungsprozesses kam ich dann dahin, daß die reinsten Präparate auch bei starkem Funken im optischen Teile des Spektrums keine gemeinsame Linie mehr besaßen.

Ich photographierte nun die mit Hilfe eines Konkavgitters erzeugten Spektren unter völlig gleichen Versuchsbedingungen in dem Bereiche von  $\lambda$  4500—2600. Die glasklaren, sehr kontrastreichen Negative boten, direkt verglichen, ein ungemein interessantes Bild. Fast alle Linien waren bei mäßiger Vergrößerung haarscharf. Nur einige waren stark verbreitert, an den Rändern zudem infolge von Lichthofbildungen etwas verwaschen und mehrfach von Geistern umgeben. Die stärksten Platinlinien sowie einige Calciumlinien durchzogen beide Spektren als zarte Linien. Im allgemeinen unterschieden sich die beiden Spektren ziemlich auffallend voneinander, obschon ihnen einzelne sehr intensive Linien augenscheinlich gemeinsam waren. Die stärksten Linien des einen Spektrums fanden

sich als schwache Linien in dem anderen wieder, und zwar um so deutlicher, je kürzer die Wellenlängen wurden.

Während also im Gebiete der längeren Wellen  $\lambda$  7000—5000 bei okularer Beobachtung die beiden Spektren sich als total verschieden erwiesen, liefs die Photographie des ultravioletten Teiles, ganz abgesehen von den gemeinsamen Linien, diesen Unterschied in beträchtlichem Mafse zurücktreten.“

Durch diese ganz bestimmt gehaltenen Ausführungen war der wissenschaftlich exakte Beweis für die erfolgte Zerlegung des Ytterbiums in zwei neue Körper erbracht worden. Das schien mir zur Wahrung der Priorität vollauf genügend. Ich unterliefs es daher, meinen vorläufigen Mitteilungen einzelne Näherungswerte über die Wellenlängen oder die Atomgewichte beizufügen. Was übrigens die letzteren anbelangt, so will ich bemerken, dafs ich sie bereits im Jahre 1906 jedem, der danach fragte, mitgeteilt habe. So gab ich zu wiederholten Malen für die eine Konstituente des Ytterbiums — das Cassiopeum — den Wert  $C_p = 174.28$ , für die andere — Aldebaranium — den Wert  $A_d = 172.52$  bekannt. Ferner sei noch betont, dafs ich um jene Zeit meine Arbeiten in keinerlei Geheimnis mehr gehüllt habe; sowohl ich wie auch meine Assistenten gaben über die neuen Körper anderen Forschern auf deren Anfragen hin stets bereitwilligst Auskunft.<sup>1</sup>

Schliesslich sei noch erwähnt, dafs in der oben zitierten Arbeit auch der Beginn und der Verlauf der Trennungerscheinungen gekennzeichnet ist. Für denjenigen, der neue Trennungsvorfahren anwenden wollte, war das von nicht zu unterschätzendem Wert.

Auf Grund meiner Erfahrungen kann ich sagen, dafs es unter den gegebenen Umständen einem mit dem nötigen Material ausgerüsteten Chemiker keine Schwierigkeiten hätte bereiten können, innerhalb eines halben Jahres etwa, vorausgesetzt, dafs er sich nicht mit ganz unzulänglichen Trennungsmethoden abmühte, die Spaltungsprodukte des Ytterbiums soweit zu reinigen, dafs die Intensitätsänderungen der Linien der Funkenspektren schon deutlich zu erkennen und damit die den einzelnen Körpern zugehörenden Hauptlinien auswählbar gewesen wären.

Nach alledem, was ich über die Zerlegung des Ytterbiums bekanntgemacht habe, durfte ich wohl mit Recht annehmen, dafs man mir zur gründlichen Ausarbeitung dieser mit unendlicher Mühe und

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 64 (1909), 119.

großen Kosten verbunden gewesen Entdeckung auch die nötige Zeit lassen werde.

Ein Jahr etwa nach meiner letzten Veröffentlichung waren diese mühsamen Arbeiten abgeschlossen worden und gegen Ende 1907 lag die etwas umfangreich gewordene Abhandlung druckfertig vor.

Da veröffentlichte G. URBAIN anfangs November seine erste Notiz: „Un nouvel élément: le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac.“ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 145, p. 759.

Die wichtigsten Stellen dieser Arbeit sind in der Beilage (3) abgedruckt.

Diese Arbeit, die nach keiner Richtung hin abgeschlossen ist, trägt ersichtlich den Stempel der Eilfertigkeit an sich.

Bestimmte Atomgewichte werden nicht angegeben. „Das Atomgewicht des Neo-Ytterbiums wird nicht weit entfernt von 170 sein und das Atomgewicht des Luteciums nicht viel höher als 174 liegen.“ Das ist eine für die Ytterbiumelemente durchaus ungenügende Angabe, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß das Atomgewicht des Ytterbiums = 173.0, das der zweiten Konstituente des Ytterbiums — des Aldebaraniums — aber 172.90 ist.

Daß URBAINS Fraktionen sich zurzeit seiner ersten Veröffentlichung noch im Zustande starker Verunreinigung befanden, geht überdies aus den von ihm mitgeteilten Beobachtungen und Messungen der Funkenspektren hervor. Er sagt: „Unabhängig von diesen Linien (Tu-Linien) zeigten die beiden Spektren eine große Anzahl gemeinsamer Linien von gleicher Stärke. Diese Linien sind jene, welche die Hauptmenge des Ausgangsmateriales kennzeichnen, von dessen Verunreinigungen (Thulium und ein neues Element) sich die eine am Kopfe, die andere am Schwanze meiner Fraktionen ansammle.“

Er sagt dann weiter unter 2: „Die folgenden Linien sind die kennzeichnenden Linien des neuen Elementes. Innerhalb der Grenzen, zwischen denen ich meine Messungen ausgeführt habe, geben diese 34 Linien das relativ sehr vollständige Funkenspektrum des neuen Elementes.“

Wir wollen diese Angaben etwas schärfer ins Auge fassen. Zunächst habe ich zu bemerken, daß sich fünf dieser Linien in meinen Aufnahmen des Cassiopeïumspektrums nicht finden. Es sind die folgenden: 2798.3, 3080.3, 3183.5, 3275.5 und 3506.8. Eine dieser Linien, nämlich 2798.3 gehört dem Aldebaranium an. 3080.3

und 3506.8 dürften Thorlinien sein (siehe Wellenlängentafeln von F. EXNER und E. HASCHEK).

Weiter sei hervorgehoben, daß unter den 34 Linien, die nach URBAIN das „neue Element“ kennzeichnen sollen, die starken und charakteristischen Linien 2796.75, 3279.15, 3281.87 und 3507.56 fehlen. Das ist um so auffallender als URBAIN es nicht unterlassen hat in seiner Liste selbst solche Linien aufzuzählen, die nur zu den ganz schwachen Linien des Cassiopeïumspektrums zählen.

URBAIN spricht auch von den Banden der Funkenspektren. Er sagt, daß die Bande ( $\lambda$  517.5—513) dem neuen Element angehören dürfte. Das ist nicht genau, denn diese Cp-Bande läßt sich bis 520 deutlich verfolgen.

Die im Blau liegende Bande ( $\lambda$  466—472.5), die charakteristischste und schönste Bande des Cassiopeïumspektrums, wird nicht erwähnt.

Die URBAINSchen Angaben sind somit zur Identifizierung des Spektrums des Cassiopeïums nicht brauchbar.

Daß Herrn URBAIN zurzeit seiner ersten Veröffentlichung die wirkliche Zerlegung des Ytterbiums noch nicht geglückt war, steht nach den obigen Ausführungen fest. Demzufolge lag auch gar kein Grund vor, die stark verunreinigten Spaltungsprodukte, die naturgemäß jede Prüfung auf Homogenität ausschlossen, mit neuen Namen und Symbolen auszustatten.

Seine am Schlusse angeführte Bemerkung: „Herr AUER v. WELS-BACH hat kürzlich angekündigt, daß die Fraktionierung der Ammon-doppeloxyalate des Ytterbiums ihm Gelegenheit gegeben hatte, spektroskopische Abweichungen zu beobachten, die er nicht genau gekennzeichnet hat. Er hat keinerlei Messung der Linien, die er zwischen  $\lambda$  7000 und  $\lambda$  5000 beobachtet hat, gegeben und hat die Elemente, deren Vorhandensein er im alten Ytterbium vermutet, nicht unterschieden“, erledigt sich nach dem oben mitgeteilten Wortlaut von selbst.

Wenige Tage, nachdem ich auf das Erscheinen der Notiz URBAINS aufmerksam gemacht worden war, überreichte ich meine Arbeit der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien unter dem bereits 1905 angekündigten Titel: „Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente“ (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, Dezember 1907).

Diese Arbeit knüpft direkt an meine Abhandlung „Über die Elemente der Yttergruppe“ an und bestätigt alle Angaben, die ich

in meinen früheren Veröffentlichungen gemacht habe. Sie enthält die Atomgewichtsbestimmungen, die Wellenlängentabellen sowie die naturgetreuen, durch Bromsilberdruck vervielfältigten Spektrogramme der neuen Elemente für den Bereich von 6130—2570.

Einige der wichtigsten Stellen dieser Arbeit sind in der Beilage (4) wiedergegeben.

Um diese Arbeit weiteren Kreisen leicht zugänglich zu machen, erkläre ich mich bereit, sie — soweit mein Vorrat reicht — jedem Fachgenossen auf Verlangen zur Verfügung zu stellen.

URBAIN hat später noch einiges über die Ytterbiumelemente veröffentlicht, was ich jedoch im Grunde genommen übergehen kann, weil es weder für die Prioritätsfrage noch auch sonst von besonderem Belang ist.

Nur kurz erwähnen möchte ich noch, daß ihm in seiner zweiten Publikation, die im Februar 1908 der Akademie in Paris überreicht worden ist, bei Besprechung meiner oben zitierten Arbeit, die übrigens erst im Mai 1908 zur Ausgabe gelangte, das Malheur passiert ist, nicht nur die von mir gefundenen Atomgewichte teilweise unrichtig anzugeben, sondern auch zu behaupten, daß ich mich begnügt hätte zu sagen, daß Unterschiede in ihren Spektren (der Ytterbiumelemente) bestünden, die ich aber nicht angegeben hätte. Er sagt dann noch, das Aldebaranium sei sicher identisch mit dem Lutecium und das Cassiopeum mit dem Neo-Ytterbium. Richtig sollte es wohl heißen: Das Cassiopeum hat mit dem Lutecium nicht viel, das Aldebaranium aber mit dem Neo-Ytterbium fast gar nichts zu tun.

Beilage zur Abhandlung:

Zur Zerlegung des Ytterbiums.

Von C. AUER v. WELSBACH

in den Sitzungsberichten der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1909, Bd. CXVIII, Abt. IIb, S. 507, u. Monatsheften f. Chem., 1909, Bd. XXX, S. 695.

1.

(Anzeiger der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1905, Nr. X.)

„Im Verlaufe der Untersuchungen, die ich auf dem Gebiete der seltenen Erden seit Jahren durchführe, gelang es mir kürzlich, den Nachweis zu erbringen, daß das von MARIGNAC im Jahre 1878 ent-

deckte Ytterbium, dessen elementare Natur auf Grund spektralanalytischer Beobachtungen später in Zweifel gezogen worden ist,<sup>1</sup> in der Tat ein zusammengesetzter Körper ist. Es besteht hauptsächlich aus zwei Elementen.

Die Reindarstellung der beiden neuen Körper gelingt bei richtiger Wahl der Trennungsmethoden verhältnismäßig leicht.

Die Funkenspektren der neuen Elemente sind Teile des Ytterbiumspektrums und kann dieses als Summe der beiden neuen Spektren gelten.

Einzelne Linien scheinen beiden Spektren gemeinsam zu sein.

Die Salze der Ytterbiumelemente sind farblos und bewirken für sich im sichtbaren Teile des Spektrums keine Absorption.

Doch üben sie auf das Absorptionsvermögen der Salze der ihnen chemisch nahestehenden Elemente einen auffallenden Einfluss aus. So bewirken sie, sofern sie nur in reichlicher Menge vorhanden sind, eine völlige Veränderung des Spektrums des Erbiums; charakteristische Linien und Bänder werden ausgelöscht, neue erscheinen dafür. Diese variierende Kraft, die übrigens den neuen Elementen in verschieden hohem Maße eigen ist, erstreckt sich auch auf die Spektren der glühenden Erden.“

## 2.

(Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1906, Bd. CXV, Abt. IIb, S. 11.)

„Nach Abscheidung des Thoriums löste ich die Oxalate der Erden neuerdings in ammoniakalischer Ammonoxalatlösung auf, filtrierte von der ungelöst gebliebenen Kieselsäure ab und fraktionierte die Lösung vorsichtig bis auf einen kleinen Rest. Dieser sollte nun reinstes Ytterbium enthalten. Allein dieser Annahme widersprach der Spektralbefund; denn das Funkenspektrum, das frei war von Linien fremder Körper, zeigte, mit dem gewöhnlichen Ytterbiumspektrum verglichen, höchst auffallende Veränderungen. Sie bildeten das erste sichtbare Anzeichen für die Zerlegbarkeit des Ytterbiums.

Ich habe es unterlassen, dieser Abhandlung Zeichnungen der verschiedenen Spektren beizugeben, weil ich in den eingangs er-

<sup>1</sup> EXNER und HASCHEK, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaft in Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. CVII, Abt. II a.

wähnten Spezialarbeiten auf alle charakteristischen Spektren zurückkommen werde.“

3.

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1907, tome CXLV, p. 759.)

Par la méthode des spectres d'arc, je n'ai pu révéler la présence d'impureté dans mes produits ainsi purifiés, et il n'était pas douteux que mon ytterbine était bien un mélange de plusieurs constituants.

En photographiant sur la même plaque, l'un au-dessous de l'autre, les spectres d'arc des produits extrêmes de ce fractionnement, j'ai observé dans le spectre de la dernière fraction (no. 31) des raies nombreuses, fortes pour la plupart, que l'on ne pouvait observer dans la fraction de tête (no. 17) ou qui ne s'y trouvaient que très affaiblies. Réciproquement, la fraction 17 présentait quelques raies peu intenses, absentes dans la fraction 31 et vraisemblablement attribuables au thulium. Indépendamment de ces raies, les deux spectres présentaient un grand nombre de raies communes et d'intensités du même ordre. Ces raies sont celles qui caractérisent la masse principale de la matière initiale dont les impuretés (thulium et élément nouveau) se sont accumulées, l'une en tête et l'autre en queue des mes fractionnements.

J'ai comparé ensuite les spectes d'étincelle des mes terres. Les différences contrôlées par ce mode d'observation ont été beaucoup plus manifestes que dans le cas des spectres d'arc.

1. Les raies suivantes sont les raies d'étincelle attribuables au thulium que j'ai observées dans les fractions de poids atomiques (nitrates les moins solubles):

2869.3 faible	3151.2 moyenne	3461.9 assez forte
2899.9 moyenne	3173.0 »	3624.5 faible
2962.5 »	3362.7 assez forte	3712.5 »
3050.9 faible	3425.7 » »	
3131.4 assez forte	3441.6 » »	

2. Les raies suivantes sont les raies caractéristiques du nouvel élément. Elles sont très aisément observables dans les fractions de poids atomiques élevés (nitrates les plus solubles). Elles s'y trouvent exclusivement ou y sont extrêmement renforcées:

*2701.8 tr. forte	*3056.8 tr. forte	*3359.8 forte
*2754.2 » »	3058.0 » »	*3376.7 »
*2798.3 » »	*3077.7 » »	*3385.6 assez forte
*2847.6 » »	*3080.3 moyenne	*3397.2 tr. forte
2895.0 » »	3118.6 » »	*3472.6 » »
*2900.4 » »	3171.5 assez forte	*3506.8 » »
*2911.5 » »	*3183.5 moyenne	3554.6 » »
*2951.8 » »	3191.9 » »	3568.0 forte
*2963.5 » »	*3198.2 forte	3624.1 »
2970.0 » »	*3254.5 tr. forte	3647.9 »
*2989.4 moyenne	3275.5 assez forte	
3020.7 tr. forte	*3312.4 forte	

Les raies affectées du signe \* sont les plus caractéristiques du spectre d'arc.

Dans les limites entre lesquelles mes mesures ont porté, ces 34 raies constituent le spectre d'étincelle relativement très complet du nouvel élément.<sup>1</sup>

Je propose pour cet élément le nom de lutécium, Lu, dérivé de l'ancien nom de Paris.

3. Les autres raies, comprises entre les mêmes limites et énumérées dans le spectre d'étincelle de l'ytterbium décrit récemment par Sir W. CROOCE avec l'une de mes anciennes préparations (loc. cit.), caractérisent la masse principale de l'ancien ytterbium. Je propose de donner à cette terre le nom de néo-ytterbium, Ny, afin d'éviter les confusions avec l'ancien élément de MARIGNAC.

4. Le premier spectre connu de l'ancien ytterbium a été décrit par M. LECOQ de BOISBAUDRAN (Comptes rendus, t. LXXXVIII, 1879, p. 1342) auquel MARIGNAC avait confié sa nouvelle terre. C'est un spectre de bandes. En observant par la méthode de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN les chlorures de terres extrêmes de mon fractionnement j'ai remarqué avec les terres de poids atomique faible (néo-ytterbium) l'absence de la bande  $\gamma$  de M. LECOQ de BOISBAUDRAN. Au contraire, avec les terres de poids atomiques élevés très riches en lutécium, cette bande  $\gamma$  l'emporte en intensité sur les autres bandes du spectre.

Les bandes  $\alpha$  (de  $\lambda = 559$  à  $\lambda = 552$ ) et  $\beta$  (de  $\lambda = 576$  à

<sup>1</sup> Aucune de ces raies n'est attribuable au scandium, au thorium, à l'erbium, au thulium, à l'yttrium, à aucun élément usuel et à aucune terre rare, sauf l'ancien ytterbium.

$\lambda = 568.5$ ) caractérisent donc vraisemblablement le néo-ytterbium et la bande  $\gamma$  (de  $\lambda = 517.5$  à  $\lambda = 513$ ) le lutécium.

En résumé, de l'ensemble des observations qui précèdent, il résulte que l'ytterbium de MARIGNAC est un mélange de deux éléments: le néo-ytterbium et le lutécium. Le poids atomique du néo-ytterbium ne doit pas être très éloigné de 170 et le poids atomique du lutécium ne doit pas être de beaucoup supérieur à 174.

De même, M. AUER v. WELSBACH (Lieb. Ann., t. CCCLI, 1907, p. 464), a annoncé tout récemment que le fractionnement de l'oxalate double d'ammoniaque et d'ytterbium lui avait donné l'occasion d'observer des variations spectrales qu'il n'a point précisées. Il n'a donné aucune mesure des raies qu'il a observées entre  $\lambda$  7000 et  $\lambda$  5000, et n'a aucunement spécifié les éléments dont il suppose l'existence dans l'ancien ytterbium.

#### 4.

(Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1907, Bd. CXVI, Abt. IIb.)

Seite 11: „Wie aus der unten folgenden Besprechung der Funkenspektren der beiden neuen Elemente hervorgeht, scheint weder Yb I noch Yb II mit unseren heutigen Hilfsmitteln einer weiteren Spaltung fähig zu sein.

Da somit die Zerlegung des Ytterbiums in zwei neue Elemente in experimentell einspruchloser Weise erfolgt ist, so empfiehlt es sich, die Bezeichnung Ytterbium in Zukunft nur mehr als Sammelname zu gebrauchen, den neuen Körpern aber neue Namen zu geben. Ich beantrage für das an das Thulium, beziehungsweise Erbium sich anschließende, in dem vorstehenden Teile dieser Abhandlung mit Yb II bezeichnete Element die Benennung:

Aldebaranium mit dem Zeichen Ad

und für das zweite, in dieser Arbeit mit Yb I bezeichnete Element, das letzte in der Reihe der seltenen Erden, die Benennung:

Cassiopeium mit dem Zeichen Cp.“

#### Die Atomgewichte.

Seite 12: „Auch in ihren Atomgewichten stehen sich die beiden Elemente überaus nahe.

Die nach der BUNSENSchen Methode ausgeführten Bestimmungen ergaben für Aldebaranium:

Analyse I . . . . .	Oxyd 0.4181	Sulfat 0.6730	172.98
„ II . . . . .	„ 0.5984	„ 0.9634	172.88
„ III. . . . .	„ 0.6173	„ 0.9939	172.85
als Mittel Aldebaranium:			172.90

Für Cassiopeium:

Analyse I . . . . .	Oxyd 0.3716	Sulfat 0.5967	174.25
„ II. . . . .	„ 0.3086	„ 0.4956	174.19
„ III. . . . .	„ 0.4026	„ 0.6465	174.24
als Mittel Cassiopeium:			174.23

Zu diesen Bestimmungen habe ich folgendes zu bemerken: Das Oxyd der Analyse I des Ad entstammte einem Oxalat, das durch mehrmalige Fällung aus stark salpetersaurer Lösung erhalten worden war.

Die Oxyde der Analysen II und III des Ad sowie die Oxyde der Analysen des Cp wurden aus einer  $\text{CO}_2$ -freien, viel Ammonnitrat enthaltenden Nitratlösung mit  $\text{CO}_2$ -freiem Ammoniak wiederholt gefällt.

Die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen dieser Elemente wird, abgesehen von der Höhe des Atomgewichtes selbst, auch dadurch im ungünstigen Sinne beeinflusst, daß die Glühbeständigkeit der Sulfate dieser Elemente gegenüber den Sulfaten anderer seltener Erden etwas geringer ist.“

Seite 13: „Die Funkenspektren der beiden neuen Elemente sind relativ linienarm, doch zählen sie zu den glänzendsten, die man kennt. Dies gilt namentlich für das Cassiopeium. Die wenigen Linien, die dieser Körper im optischen Teile des Spektrums hat, erinnern etwas an das prachtvolle Spektrum des Bariums. Neben diesen Linien ist das Cp-Spektrum noch durch zwei kannelierte, hellstrahlende Banden in Grün und Blau, die etwas an das Cy-Spektrum erinnern, gekennzeichnet. Während die im Grün liegende Bande aus zahlreichen feinen Linien besteht, ist jene im Blau nebeliger Art. Bei der Dispersion, die meine Apparate besitzen, gelang die Auflösung in Linien nicht. Die Lichtmaxima liegen nach dem brechbareren Teile des Spektrums zu, der Struktur der Cy-Banden also entgegengesetzt.

Das Spektrum des Ad ist sowohl im optischen als auch im

ultravioletten Teile weit linienreicher als das Cp. Ihm fallen die meisten Linien des Yb zu.“

Seite 23: „Mehrere Linien finden sich, namentlich im Ultraviolett, in allen drei Spektren mit ähnlicher Intensität; ich habe sie in den Tabellen mit dem Vermerk g. L., d. h. gemeinsame Linien, besonders hervorgehoben.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß dies nur scheinbare Koinzidenzen sind. Denn diese sonderbare Erscheinung tritt bei allen chemisch einander sehr nahe stehenden Elementen wieder auf. So z. B. auch bei Neodym und Praseodym.

Schließlich habe ich noch einer dritten Gruppe von Linien zu gedenken, die in den Spektren der Mittelfractionen am stärksten sind; namentlich auf den sensibilisierten Platten bei langer Belichtungszeit (600 Sekunden) treten sie deutlich hervor.

Zu diesen zählen beispielsweise die Linien 5104.60, 5067.40, 5009.72, die in den Spektren von Ad und Cp keine entsprechend markanten Gegenlinien aufweisen. Alle diese Linien sprechen dafür, daß zwischen Ad und Cp noch ein drittes Yb-Element, wenn auch nicht in besonders reichlichem Maße, sich finde. Diesen Körper in halbwegs reinem Zustande zu gewinnen, ist leider aussichtslos. Denn zu seiner Darstellung würden die Trennungsvorgänge, vorausgesetzt, daß die Trennungstendenz stetig die gleiche bliebe, was aber durchaus nicht sicher ist, viele Jahrzehnte währen müssen.“

Wien.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1910.

## Kalorimetrische Beobachtungen bei der gegenseitigen Ausfällung von Eisenoxyd- und Silberhydrosol.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 1 Figur im Text.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit,<sup>1</sup> in der ich die Koagulationswärme in Abhängigkeit von der Konzentration des Hydrosols und des Koagulationsmittels maß, schien es mir wünschenswert zu sehen, ob auch die gegenseitige Ausfällung von Kolloiden von einer Wärmetönung begleitet sei, da meines Wissens eine Untersuchung in dieser Richtung noch nicht angestellt worden ist.

Es war zunächst notwendig, zwei entgegengesetzt geladene Hydrosole von genügender Konzentration zu finden. Als positives Hydrosol erwies sich 5%iges Eisenoxyd nach Vorschrift des Deutschen Apothekerverbandes von E. MERCK, Darmstadt als geeignet. Durch liebenswürdiges Entgegenkommen der Firma Heyden, Radebeul, der ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte, erhielt ich ein Silberhydrosol, das in 100 ccm 9 g metallisches Silber und 1 g Schutzkolloid enthielt. Die Lösung wurde von der Firma als Argoferment bezeichnet. Gleichzeitig wurde mir eine Probe des reinen Schutzkolloids und eine 1%ige Lösung desselben zur Verfügung gestellt. Über die Natur des Schutzkolloids kann ich dem Wunsche der Firma entsprechend keine Mitteilung machen.

Das benutzte Mischungskalorimeter war dasselbe, welches ich schon früher (l. c.) beschrieben habe, das gleiche gilt für die Meßmethode.

Nachdem ich qualitativ festgestellt hatte, daß die gegenseitige Ausfällung der beiden Hydrosole von einer Wärmetönung begleitet war, schien es mir am übersichtlichsten, dieselbe als Funktion des Konzentrationsverhältnisses der beiden Hydrosole zu betrachten. Zu

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 66 (1910), 20.

diesem Zweck verfuhr ich folgendermaßen: Das Konzentrationsverhältnis von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu Arg<sup>1</sup> wurde von 10% zu 10% bzw. von 5% zu 5% verändert, wobei eine konstante Gewichtsmenge von 12,5 g der dispersen Phase angewandt wurde, während das Volumen des Reaktionsgemisches stets 500 ccm betrug. Vor Vermischen der beiden Hydrosole waren sowohl Kalorimeter- wie Mischungsgefäß mit 250 ccm Flüssigkeit beschickt. Die Beschickung des Kalorimeters wird am besten an einem Beispiel erläutert: Für das Konzentrationsverhältnis 45%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 55% Arg wurden 112,5 ccm des 5%igen Eisenoxydhydrosols (= 5,625 g trockenes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), die auf 250 ccm verdünnt waren, in das Mischungsgefäß gebracht, und 68,75 ccm Argoferment (= 6,875 g trockenes Arg), ebenfalls auf 250 ccm verdünnt, in das Kalorimetergefäß gefüllt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der gegenseitigen Ausfällung war für kalorimetrische Messungen genügend groß. Im allgemeinen war 4—5 Minuten nach der Mischung der Hydrosole der Temperaturgang wieder durchaus regelmässig.

Nach jeder Messung wurden kleine Mengen von der Flüssigkeit zur späteren Untersuchung in Probierröhren gefüllt und aufbewahrt.

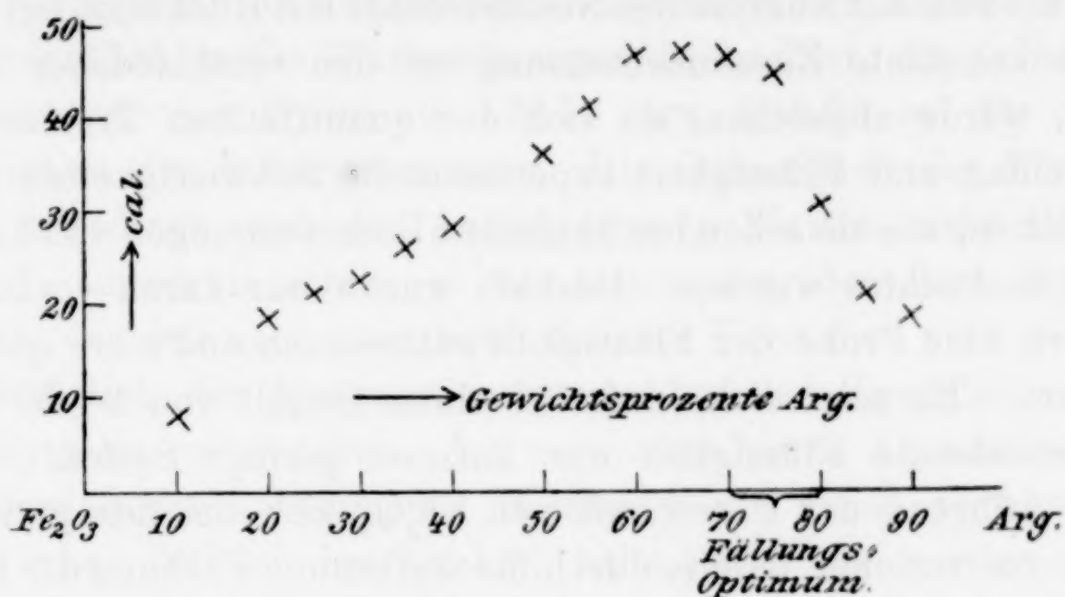
Tabelle.

Gewichtsprozent Arg	Koagulationswärme
10	+8.1 cal
20	+18.4 „
25	+21.0 „
30	+22.6 „
35	+26.1 „
40	+28.6 „
50	+36.0 „
55	+41.3 „
60	+47.0 „
65	+47.3 „
70	+46.8 „
75	+45.0 „
80	+30.7 „
85	+21.0 „
90	+18.8 „

<sup>1</sup> Arg wird hier und im folgenden Text als Abkürzung für Argoferment, d. h. Silber plus Schutzkolloid, gebraucht.

Die Resultate der kalorimetrischen Messungen sind in nebenstehender Tabelle und Figur wiedergegeben. Beide zeigen, daß mit steigender Menge von Arg zunächst auch die Koagulationswärme zunimmt bis zu einem Gehalt von etwa 60% Arg. Zwischen 60 bis 70% Arg liegt ein ausgeprägtes Maximum, und von 70—100% Arg findet eine ziemlich rasche Abnahme der Koagulationswärme statt.

Da beide Hydrosole bei der Verdünnung mit Wasser keinerlei Wärmetönung zeigen, ist die beobachtete Wärmetönung lediglich durch die gegenseitige Ausflockung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Arg verursacht.



Hiernach könnte man erwarten, daß die gebildete Menge der Adsorptionsverbindung proportional der beobachteten Wärmetönung wäre. Dem widerspricht, daß das Fällungsoptimum nicht mit dem Maximum der Koagulationswärme zusammenfällt:

An den aus dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben wurde nämlich beobachtet, daß das Fällungsoptimum zwischen 70 und 80% Arg liegt, wo die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und farblos ist, während das Maximum der Wärmetönung nach der Figur und der Tabelle zwischen 60 und 70% Arg liegt. Das Nichtzusammenfallen von Fällungsoptimum mit dem Maximum der Koagulationswärme scheint mir ein Beweis dafür zu sein, daß die gegenseitige Ausflockung von Kolloiden von (mindestens) zwei sich gegenseitig überdeckenden thermischen Erscheinungen begleitet ist.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Forscher zeigt sich ferner bei den erwähnten Proben, daß eine gegenseitige Ausfällung der Hydrosole bei allen Konzentrationsverhältnissen stattgefunden hat. Dieser Widerspruch mit früheren Beobachtungen mag wohl darin begründet sein, daß sonst zum Studium der gegenseitigen Ausfällung lediglich weitgehend verdünnte Lösungen angewandt

worden sind, während hier die Konzentration der dispersen Phase ziemlich groß war und stets 2.5% betrug. Bei großem Überschuss der einen oder anderen Komponente fand die Ausfällung langsam statt, jedoch war nach mehrwöchigem Stehen eine vollkommene Trennung von Lösung und Niederschlag eingetreten. Die einzelnen nicht vermischten Lösungen ließen während dieses Zeitraumes keine Spur von Sedimentation erkennen. Jedenfalls zeigt sich aber auch hier die auffallende Tatsache, daß ein großer Überschuss der einen Komponente die Ausfällungsgeschwindigkeit stark verringert. Von der Analyse des Niederschlags mit Rücksicht darauf, ob derselbe konstante Zusammensetzung bei den verschiedenen Proben aufwies, wurde abgesehen, da sich der quantitativen Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellten, wie sie schon bei ähnlichen Untersuchungen von LOTTERMOSER<sup>1</sup> beobachtet wurden. Deshalb wurde nur durch vorsichtiges Abhebern eine Probe der Flüssigkeit entnommen und diese qualitativ analysiert. Es zeigt sich, daß bei einem Gehalt von 0—50% Arg die überstehende Flüssigkeit nur äußerst geringe Spuren von Ag enthält, während der Überschuss von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sich bei den geringeren Arg-Konzentrationen bereits durch die tiefbraune Färbung der Lösung kenntlich macht und von 0—50% Arg langsam abnimmt. Bei der Probe auf Ag war zu berücksichtigen, daß die Silberreaktion durch Anwesenheit des Schutzkolloids verhindert werden konnte und in der Tat auch bei Vorsandensein desselben verhindert wird.<sup>2</sup> Deshalb wurde das Schutzkolloid vor der Analyse durch Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure zerstört. Bei 85 und 90% Arg enthält die überstehende Flüssigkeit nur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Spuren, aber Ag in wachsenden Mengen. Bei 60% Arg sind in der überstehenden Flüssigkeit Ag und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nebeneinander nachzuweisen.

Der Beweis dafür, daß die beobachtete Koagulationswärme lediglich durch die gegenseitige Ausfällung des Eisenoxids und Argoferments und nicht durch eine immerhin mögliche chemische Reaktion des Schutzkolloids hervorgerufen war, wurde dadurch geführt, daß bei verschiedenen Konzentrationen an Stelle der Argofermentlösung die 1%ige Lösung des Schutzkolloids mit dem Eisenoxydhydrosol vermischt wurde. Hierbei trat weder eine gegenseitige Ausfällung ein, noch war irgend eine Wärmetönung zu beobachten.

<sup>1</sup> A. LOTTERMOSER, Über anorganische Kolloide, S. 77, Stuttgart 1907.

<sup>2</sup> R. RÜER, Z. anorg. Chem. 43 (1905), 85.

Außerdem wurden genau die gleichen Wärmetönungen beobachtet, wenn die Schutzkolloidkonzentration des Argoferments durch Zugabe des reinen Schutzkolloids auf das zwei- oder dreifache erhöht wurde. Die in Tabelle und Figur angeführten Wärmetönungen wurden bei Wiederholung der Versuche stets mit einer Genauigkeit von  $\pm 1.5$  cal wieder beobachtet.

PRANGE<sup>1</sup> hatte bei der Koagulation eines von ihm bereiteten Silberhydrosols mittels konzentrierter Lösungen von Ammoniumnitrat außerordentlich große Wärmetönungen beobachtet, die je nach der Konzentration der Hydrosole 126.73 bzw. 250.98 cal für die Gewichtseinheit des Silbers betrugen. Die Genauigkeit der Messungen scheint allerdings nach des Autors eigenen Worten nicht allzugroß zu sein.<sup>2</sup> Immerhin schien es mir interessant, den Rest des Argoferments, der mir nach oben beschriebenen Versuchen noch geblieben war, bezüglich der Koagulationswärme bei der Koagulation durch Elektrolyte zu untersuchen. Ich verwandte hierzu Ammoniumnitrat- und Aluminiumsulfatlösungen. Hierbei wurde genau verfahren, wie ich es schon früher<sup>3</sup> beschrieben habe, d. h. es wurden gleiche Volumina von Hydrosol und Koagulationsmittel verwandt.

Die Koagulation durch Ammoniumnitrat fand vollständig erst statt bei Verwendung von mindestens 40%igen Lösungen und war stets reversibel, d. h. durch vollständiges Auswaschen des Fällungselektrolyten konnte das Hydrogel wieder in das Hydrosol verwandelt werden. Durch Aluminiumsulfatlösung trat bereits bei einer Konzentration von 1.7% vollständige irreversible Fällung ein. Ich bestimmte die Koagulationswärme mittels 40-, 50- und 60%igem Ammoniumnitrat und fand, daß dieselbe positiv war und nicht mehr als 1—2 cal für die Gewichtseinheit des Arg betrug, wobei ein deutliches Ansteigen der Koagulationswärme mit wachsender Elektrolytkonzentration beobachtet wurde.<sup>4</sup> Ließ ich die Ammoniumnitratlösungen in die 1%ige Lösung des Schutzkolloids fließen, so war der thermische Effekt innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa  $\pm 1\%$  gleich dem, als wenn dieselben in reines Wasser fließen. Kon-

<sup>1</sup> *Rec. trav. chimiques d. Pays-Bas* 9 (1890), 121.

<sup>2</sup> ..... mais à cause des appareils défectueux dont j'ai dû me servir, je ne puis soutenir que le sens et non le grandeur des résultats.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> Vgl. FR. DOERINCKEL, *Z. anorg. Chem.* 66 (1910), 20.

zentriertere Ammoniumnitratlösungen als 60% konnte ich nicht anwenden, da es dann mit meiner Apparatur nicht möglich war, die außerordentlich großen (negativen) Verdünnungswärmen zu bestimmen.

Bei Verwendung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen als Koagulationsmittel waren die beobachteten Wärmetönungen negativ und betrugen für 250 ccm der unverdünnten Argofermentlösung  $-21.5$  bzw.  $-26.3$  cal bei Anwendung von 1.7 bzw. 3.4%igem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; die entsprechenden Wärmetönungen für 250 ccm der 1%igen Schutzkolloidlösung sind  $-17.4$  bzw.  $-18.4$  cal. Ob bei dieser Wärmetönung die Koagulation des Silbers selbst überhaupt eine Rolle spielt, wurde nicht näher untersucht.

Negative Koagulationswärmen werden auch bei der Ausflockung von Collargollösungen mittels  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  beobachtet.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie.*

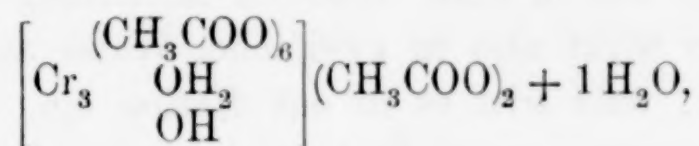
Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1910.

## Über Salze einer Hexaacetato-tripyridin-trichrombase.

Von

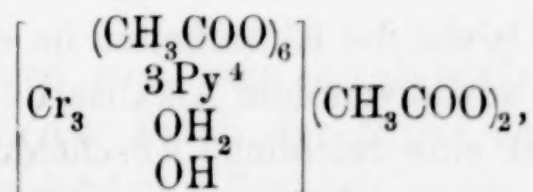
R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN.

Durch Einwirkung von Pyridin auf das von dem einen von uns in Gemeinschaft mit P. DINKELACKER<sup>1</sup> dargestellte Biacetat der grünen Hexaacetato-trichrombase,



haben wir Pyridin in diese Base einzuführen vermocht. Die bis jetzt von uns aus den Reaktionsprodukten in Form von Salzen isolierte Base enthält 3 Mol. Pyridin. Sie ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren,<sup>2</sup> der Salpetersäure und zahlreichen anderen Säuren, während die Salze der pyridinfreien Hexaacetato-trichrombase mit jenen Säuren zwar gut kristallisieren, aber nicht schwerlöslich sind.

Fügt man Pyridin zur konzentrierten wässerigen Lösung des Biacetats der Hexaacetato-trichrombase (auf 1 Mol. Biacetat 5—6 Mol. Pyridin) und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, wobei keine Fällung entsteht, so verändert die ursprünglich tiefgrüne Flüssigkeit ihre Farbe, sie ist dann in dicker Schichte schmutzigrot, in dünner hellgrün. Beim Erkalten scheidet sich aus ihr in reichlicher Menge ein graugrüner, fein nadlig kristallisierender Körper ab. Dieser stellt das Biacetat<sup>3</sup> einer Hexaacetato-tripyridin-trichrombase dar:



<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3009.

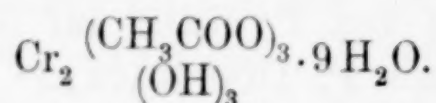
<sup>2</sup> Das Fluorid ist nicht schwerlöslich, s. unten S. 173.

<sup>3</sup> Mehr oder weniger vermischt mit dem Monoacetat der Base, siehe unten S. 175.

<sup>4</sup> Py = Pyridin.

da, wie wir weiter unten (S. 169) erörtern werden, die neue Base im Kation höchst wahrscheinlich die 6 Essigsäurereste noch enthält, welche sich in der ursprünglichen Trichrombase befinden.

Die von diesem Salz getrennte Mutterlauge ist mehr oder weniger tief violett gefärbt, und zwar um so tiefer, je mehr Pyridin man zugesetzt und je länger man erhitzt hat. Von den in ihr enthaltenen violetten Körpern haben wir bis jetzt einen isolieren können, der die Zusammensetzung eines basischen Acetats aufweist und pyridinfrei ist:



Wir werden über ihn in einer späteren Mitteilung berichten.

Das Pyridin wirkt also in zweifacher Weise auf die Hexaacetotrichrombase ein, teils tritt es in das Kation ein, teils entreißt es diesem Essigsäurereste unter Bildung basischer Acetate. Bis zur Abscheidung von Chromhydroxyd kommt es auch bei großem Überschuß von Pyridin und langem Kochen nach unseren Beobachtungen nie.

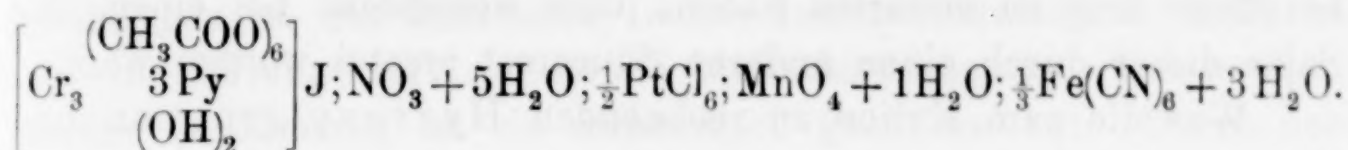
Das, wie oben beschrieben, zu erhaltende Acetat der Tripyridinbase diente uns als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze. Da die Lösung, aus der es auskristallisiert, viel Pyridinacetat enthält, ist es durch dieses verunreinigt und riecht daher nach Pyridin (auch in getrocknetem Zustand). Um es hiervon zu befreien, fällt man es aus wässriger Lösung durch Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Essigsäure um. Es ist dann frei von Pyridinacetat, aber es stellt je nach den Umfällungsbedingungen ein wechselndes Gemenge von Mono-, Bi- und Triacetat dar.<sup>1</sup> Das umgefällte Acetat bildet ein graugrünes, glänzendes, geruchloses Pulver. Um aus ihm oder dem Rohacetat die anderen Salze darzustellen, fügt man zu seiner wässerigen, mehr oder weniger stark verdünnten Lösung entweder das Alkalisalz der betreffenden Säure, oder auch die freie Säure selbst (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil). Wir setzten jedesmal soviel von dem Alkalisalz oder der Säure hinzu, daß nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung des Salzes stattfand. Die Lösungen waren also an dem auskristallisierenden Salze übersättigt. Diese durch langsames Verdunstenlassen ungesättigter

<sup>1</sup> Für die Darstellung der anderen Salze aus diesem umgefällten Acetat ist es natürlich gleichgültig, ob dieses ein Gemenge mehrerer Acetate oder ausschließlich eines der drei Acetate vorstellt.

Lösungen darzustellen, ist nicht möglich, da hierbei aus der Base Pyridin austritt (siehe unten S. 172).

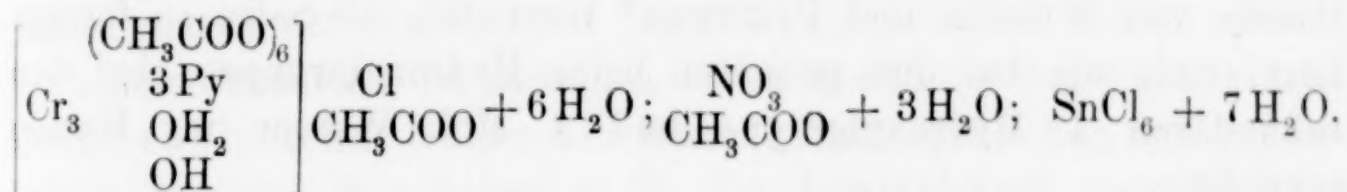
Wir haben primäre und sekundäre Salze der Base, sowie ein tertiäres Salz derselben erhalten.

Primär ist das Jodid, Nitrat, Chloroplatinat, Permanganat, Ferricyanid:

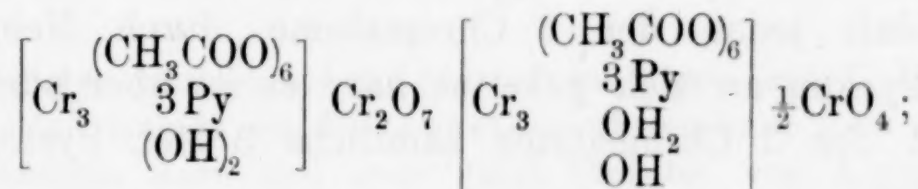


Das Jodid und das Chloroplatinat sind wasserfrei.

Sekundär ist das Chloridacetat, das Nitratacetate und das Chlorostannat:



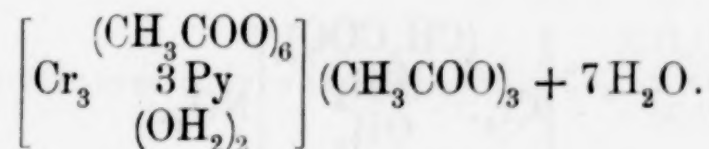
Ein von uns erhaltenes Chromat formulieren wir am einfachsten als ein solches von 2 Mol. der Base:



in ihm fungiert 1 Mol der Base sekundär, das andere primär.

Es existieren außerdem noch ein Monoacetat und ein Biacetat, aber wir haben beide nur in Gemengen voneinander erhalten.

Tertiär ist das Triacetat



Von diesen Salzen sind zum qualitativen Nachweis der Base am geeignetsten das Jodid, das Nitrat und das Permanganat, welche aus sehr verdünnten Lösungen auch bei Gegenwart von Pyridinacetat rein ausfallen. Sehr charakteristisch ist auch das Chloroplatinat, aber es muß aus einer pyridinacetatfreien Lösung gefällt werden.

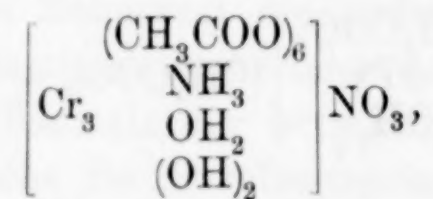
Dafs höchstwahrscheinlich 6 Essigsäurereste bei dieser Base und ihren Salzen zum Kation zu rechnen sind, folgern wir daraus,

dafs sämtliche — etwa 10 — von uns unter den verschiedensten Bedingungen (neutral, sauer, verdünnt, konzentriert) dargestellten Salze nie weniger als 6 Essigsäurereste enthalten. Hierfür spricht namentlich, dafs die in grosser Verdünnung gefällten Salze, nämlich das Jodid, das Chloroplatinat und das Permanganat 6 Essigsäurereste aufweisen. Würde etwa der 6. Essigsäurerest als Anion fungieren, so würde man zu erwarten haben, dafs wenigstens bei einem der Salze dieser durch einen anderen Säurerest ersetzt worden wäre.

Was die zum Kation zu rechnenden Hydroxylgruppen und Wassermoleküle betrifft, so haben wir in dieser Abhandlung wie bei den früheren über die Salze der Hexaacetatochrom-<sup>1</sup> und Ferribase<sup>2</sup> unter der einstweiligen Annahme, dafs die primären und sekundären Salze Hydroxosalze im Sinne der Hydroxosalztheorie von WERNER und PFEIFFER<sup>3</sup> vorstellen, die Salze so formuliert, dafs wir bei den primären beide Hydroxylgruppen, bei den sekundären 1 Hydroxylgruppe und 1 Mol. Wasser ins Kation schrieben.

Über die nähere Konstitution des Kations der Base lassen sich, da schon diejenige des Kations der Salze der Trichrom-hexaacetatobase nicht geklärt ist, keine Angaben machen. Es ist möglich, dafs jedes der 3 Chromatome durch Nebenvalenzen je 1 Mol. Pyridin an sich gekettet hat, es ist aber auch möglich, dafs nur 1 der 3 Chromatome sämtliche 3 Mol. Pyridin an sich gebunden hat.

A. WERNER hat, ausgehend vom Chloropentamminchromchlorid, Salze einer Hexaacetatotrichrombase mit 1 Mol. Ammoniak erhalten, welche grün und sehr leicht löslich sind. Er schreibt z. B. dem Nitrat die Formel zu:



wonach die Koordinationszahl 10 beträgt. Bei den Salzen der Base mit 3 Mol. Pyridin würden sich, wenn wirklich 6 Essigsäurereste

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 2997.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3881; *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 157.

<sup>3</sup> WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 2. Aufl., 1909.

zum Kation gehören, im ganzen 11 Reste bzw. Moleküle im Kation befinden.<sup>1</sup>

Was die Farbe der Salze betrifft, so sind diejenigen mit farblosen Säuren in festem und klein kristallinischem Zustande, wie wir sie erhalten haben, blafs grünlich gefärbt. Die konzentrierte wässerige Lösung der leichter löslichen, z. B. der Acetate, ist dagegen im durchfallenden Lichte dunkelschmutzigrot; verdünnt man die Lösung stark, so ist sie blafsschmutziggrün. Bei weniger starker Verdünnung ist sie dichroitisch grün und rot. Durch den Eintritt der Pyridinmoleküle hat sich daher die Farbe der rein grünen Trichrom-hexaacetatobase nicht unwesentlich verändert. Auch die Farbe der konzentrierten wässerigen Lösung der freien Base, dargestellt aus dem Jodid mittels Silberoxyd (siehe unten S. 173), ist schmutzigrot.

Bemerkenswert ist die oben schon erwähnte Schwerlöslichkeit<sup>2</sup> zahlreicher Salze der Base mit anorganischen und organischen Säuren. Wir haben z. B. die Löslichkeit des Nitrats bestimmt und gefunden, dafs sich 1 Teil in rund 217 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst. Noch schwerer löslich als dieses Nitrat sind das Jodid, das Chloroplatinat, das Chromat, das Per-

<sup>1</sup> Ich möchte hier bemerken, dafs ich im Verein mit E. BÜTTNER beobachtet habe, dafs man in die Hexaacetato-chrombase auch direkt Ammoniak einführen kann und zwar durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Biacetats, da die Base in wässriger Lösung von Ammoniak zersetzt wird. Wir haben bis jetzt Salze einer Base mit 3 Mol. Ammoniak isolieren können, welche der obigen mit 3 Mol. Pyridin entspricht und auch wie jene ein schwerlösliches Jodid, Nitrat usw. bildet. Auch die Farbe der Salze ist ähnlich, nämlich blafsgrün. Es sei hier das wasserfreie Jodid erwähnt.

Hexaacetato-triammin-trichromijodid,  $\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ 3 \text{NH}_3 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{J.} \quad (722.3).$

Hellgrünes Pulver, unter dem Mikroskop blafsgrüne, feine Nadelchen.

0.3807 g Substanz lieferten 0.2802 g CO<sub>2</sub> und 0.1359 g H<sub>2</sub>O.

0.2785 g „ „ 15.0 ccm N (17.5°, 722 mm).

0.3387 g „ „ 0.1087 g AgJ und 0.1097 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.4713 g „ „ 0.1527 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber.: Cr 21.65; J 17.58; C 19.93; H 4.04; N 5.81.

Gef.: Cr 22.2; J 17.35; C 20.07; H 3.99; N 6.00.

Cr 22.2.

Wir werden später über die Salze dieser Base berichten. W.

<sup>2</sup> Siehe hierüber auch weiter unten S. 173.

manganat, das Rhodanid, das Pikrat, ein Perjodid, ein Quecksilberjodiddoppelsalz, ein Phosphormolybdänat. Leichter löslich als das Nitrat sind das Chloridacetat, das Chlorostannat, das Molybdänat, das Karbonat, das Oxalat, das Fluorid, das Jodat, das Cyanid, Ferro- und Ferricyanid, Kobalticyanid und das Tetranitrodiamminkobaltiat. Leicht löslich sind die Acetate, das Sulfat, das Sulfit und das Phosphat. Die Löslichkeit der Salze der Halogenwasserstoffsäuren nimmt mit steigendem Atomgewicht des Halogens stark ab.

Die wässrige Lösung der sekundären und tertiären Salze reagiert sauer, sie sind in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Die wässrige Lösung der primären reagiert neutral.

Beim Kochen der wässrigen Lösung eines der Salze, etwa des umgefällten Acetats, verflüchtigen sich Pyridin und Essigsäure, und die anfangs je nach der Konzentration schmutzigrote oder grünrote oder blafsgrüne Lösung wird tiefgrün. Die Base erleidet also hierbei Zersetzung, indem Pyridin aus dem Kation auswandert. Ob hierbei alle 3 Mol. Pyridin auswandern oder nur 2 oder nur 1 haben wir noch nicht untersucht. Jedenfalls ist keine Base in der gekochten Lösung vorhanden, die ein schwerlösliches Jodid bilden würde. Das Chrom ist aber in der gekochten Lösung gegen Ammoniak in der Kälte immer noch maskiert. Hiernach sitzen die Pyridinmoleküle der Base (wenn nicht alle, so doch einzelne) im Kation nicht besonders fest. Diese Zersetzung erleidet die Base in der wässrigen Lösung ihrer Salze auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur langsamer, wobei der Geruch nach Pyridin auftritt. Läßt man die wässrige Lösung langsam verdunsten, so ist es zwar möglich, daß das ursprüngliche Salz sich wieder ausscheidet, es kann aber auch durch Salze einer pyridinärmeren oder der pyridinfreien Base verunreinigt sein. Daher führt eine Umkristallisation der Salze behufs Reinigung nicht mit Sicherheit zum Ziel.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung eines der Salze mit Ammoniak, so wird kein Chromhydroxyd gefällt. Dies geschieht erst bei längerem Kochen, dann aber vollständig. Alkalien und Alkalikarbonate fallen in der Kälte nicht, beim Kochen tritt wiederum Fällung ein und zwar rascher als bei Ammoniak.

Verdünnte Salpetersäure und Salzsäure bewirken in der kalten, wässrigen, nicht allzu verdünnten Lösung eines der leichter löslichen Salze die Abscheidung des Nitrats bzw. Chlorids in grünlich grauen Flocken (unter dem Mikroskop feine Nadeln). Erhitzt man die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, so lösen sich die zuerst aus-

geschiedenen Salze und nach einigem Kochen wird die Flüssigkeit tief grün, worauf aus ihr durch Ammoniak sogleich Chromhydroxyd gefällt wird. Salpetersäure und Salzsäure zersetzen also die Base völlig unter Bildung von Chrominitrat bzw. Chromichlorid; ebenso wirken alle stärkeren Säuren.

Die freie Base läßt sich aus dem Jodid durch Zerreiben mit überschüssigem Silberoxyd in wässriger Lösung darstellen. Das Filtrat vom Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd reagiert stark alkalisch und ist ebenso gefärbt wie die Lösung der Salze, nämlich wenn die Lösung der Base konzentriert ist, schmutzigrot, sonst je nach der Verdünnung rotgrün oder blafsgrün. Die freie Base ist aber in wässriger Lösung nicht beständig, schon nach etwa sechs Stunden ist die alkalische Reaktion der Lösung nur noch schwach. Fügt man aber Salpetersäure hinzu, so entsteht noch eine starke Ausscheidung von schwerlöslichem Nitrat. Hieraus geht hervor, daß nur ein Teil der Base sich zersetzt unter Austritt von Essigsäure aus dem Kation. Ist die alkalische Reaktion der Lösung aufgehoben, so hört diese Art der Zersetzung auf und die noch vorhandene Base bleibt erhalten.

Die Tripyridinbase ist stärker als die pyridinfreie Hexaacetato-trichrombase. Erstens ist die alkalische Reaktion ihrer wässrigen Lösung stärker; zweitens liefert sie sehr gerne sekundäre Salze; drittens kann man in wässriger Lösung ein tertiäres Acetat darstellen, was bei der Hexaacetato-trichrombase nur bei Ausschluss von Wasser<sup>1</sup> gelingt; viertens bildet sie ein Karbonat und ein Cyanid, wozu die pyridinfreie Base nicht befähigt ist. Der basische Charakter der Hexaacetatobase wird, wie zu erwarten, durch den Eintritt der Pyridinmoleküle verstärkt.

Wir haben schliesslich noch folgende Salze der Base durch Zusatz der betreffenden Säure oder eines Alkalisalzes derselben zur wässrigen Lösung des mit Natriumacetat umgefällten Acetates dargestellt:

Fluorid, mit Kaliumfluorid, äusserst feine Nadeln, nicht schwer löslich.

Perchlorat, mit Überchlorsäure, schwerlösliche, farblose Stäbchen, als schweres, kristallinisches Pulver absitzend.

Jodat, mit Jodsäure, feinnadelig, leichtlöslich.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3011.

Sulfat, mit verdünnter Schwefelsäure oder einem Alkalisulfat, nadelig, leichtlöslich.

Sulfit, mit Natriumbisulfit, leichtlöslich.

Molybdänat, mit Ammoniummolybdänat, hellgrüne Nadeln, nicht schwerlöslich.

Phosphat, mit Monokaliumphosphat, leichtlöslich, nadelig.

Karbonat, mit Kaliumbikarbonat, feine, hellgrüne Nadeln, nicht schwerlöslich.

Perjodid, mit Jodjodkalium, äußerst schwerlöslicher, rotbrauner, flockiger Niederschlag, allmählich pulverig werdend (wie bei vielen Alkaloiden).

Quecksilberjodiddoppelsalz, mit Quecksilberjodidjodkalium, sehr schwerlöslicher, flockiger, farbloser Niederschlag, unter dem Mikroskop kristallinisch.

Phosphormolybdänat, mit Phosphormolybdänsäure, sehr schwerlöslicher, blafsgelber, flockiger Niederschlag.

Oxalat, mit Oxalsäure, feine Nadeln, nicht schwerlöslich.

Pikrat, mit Pikrinsäure, kurze, gelbe Prismen, sehr schwerlöslich.

Rhodanid, mit Rhodankalium, sehr schwerlösliche feine Nadeln.

Cyanid, mit Cyankalium, feine, lange Nadeln, leichtlöslich.

Ferrocyanid, mit Kaliumferrocyanid, grüne, rechtwinklige Tafeln mit einem Stich ins Gelbe; nicht sehr schwerlöslich.

Kobalticyanid, mit Kobalticyankalium, feine, hellgrüne Nadeln, nicht sehr schwerlöslich.

Tetranitrodiamminkobaltiat, mit Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat, gelbgrüne, vierseitige, dachförmig begrenzte Prismen, nicht schwerlöslich.

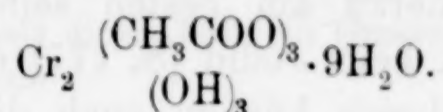
## Experimenteller Teil.

### 1. Acetate.

Das als Ausgangsmaterial für die anderen Salze dienende Acetat oder Acetatgemenge der Base stellt man folgendermaßen am raschesten dar: Man löst 20 g Biacetat der Hexaacetato-trichrombase<sup>1</sup> in 35.0 g Wasser und fügt 13.5 g Pyridin (auf 1 Mol. Biacetat 6 Mol. Pyridin) hinzu. Die klare, tiefgrüne Flüssigkeit wird etwa 10 Minuten in einem offenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat der Tripyridinbase

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3009.

in reichlicher Menge in graugrünen, aus feinsten mikroskopischen Nadelchen bestehenden Massen aus. Das Salz wird abgesaugt und auf Ton gestrichen. Die ablaufende Mutterlauge ist tief violett gefärbt und liefert beim Stehen an der Luft oder über Natronkalk noch eine weitere Kristallisation des Acetats. Schließlich erhält man aus der Mutterlauge das im Allgemeinen Teil S. 168 erwähnte, violette, pyridinfreie, basische Chromiacetat der Formel:



Die Ausbeute an Acetat der Tripyridinbase beträgt 12—15 g.

Läfst man die mit Pyridin versetzte Lösung des Biacetats bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäß stehen, so bildet sich die Tripyridinbase gleichfalls, nur langsamer und das Acetat derselben (oder Acetatgemenge) scheidet sich allmählich aus (im Laufe von mehreren Tagen). In diesem Falle ist die Mutterlauge weniger tief violett gefärbt.

Nimmt man statt 6 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Biacetat nur 3 oder 4, so erhält man gleichfalls Acetate der Tripyridinbase, jedoch in geringerer Ausbeute, ebenso wenn man mehr als 6 Mol. Pyridin verwendet. In diesem letzteren Falle ist die Mutterlauge tief dunkelviolett gefärbt.

Im obigen haben wir beschrieben, wie Pyridin auf die konz. wässerige Lösung des Biacetats der Hexaacetato-trichrombase einwirkt. Dieses Salz löst sich aber auch in Pyridin allein. Läfst man diese Lösung (1 Mol. Biacetat in etwa 15 Mol. Pyridin) an der Luft an einem zugigen Orte stehen, so verdunstet das Pyridin und allmählich scheidet sich ein Acetat der Tripyridinbase aus. Dieses ist aber durch Pyridinacetat und außerdem durch einen grünen, in Wasser schwerlöslichen Körper verunreinigt, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das auf kaltem oder heißem Wege erhaltene Rohacetat der Tripyridinbase ist durch Pyridinacetat verunreinigt. Befreit man es hiervon durch Umfällen mit Natriumacetat (s. u. S. 176 das Verfahren), so erhält man ein Acetat, das ein Gemenge von Biacetat und Monoacetat vorstellt. Hieraus kann man schließen, daß das Rohacetat ebenfalls aus einem Gemenge dieser beiden Acetate besteht. Fällt man dagegen mit Natriumacetat unter Zusatz von Essigsäure um, so kann man je nach der Menge der Essigsäure ein tertiäres Acetat oder ein Gemenge von diesem mit Biacetat oder wohl auch

Biacetat allein bekommen. Wir haben uns damit begnügt, ein reines tertiäres Acetat zu isolieren. Für die Benutzung der Acetate zur Darstellung der anderen Salze kommt es nicht darauf an, ob man ein Acetat allein, oder ein Gemenge der verschiedenen Acetate verwendet.

Will man von einem der Acetate oder einem anderen leichter löslichen Salz nachweisen, daß es ein solches der Tripyridinbase ist, so eignet sich hierzu am besten seine Überführung in das wasserfreie Jodid (s. u. beim Jodid [S. 177] die Art seiner Fällung). Zum qualitativen Nachweis können auch die oben (S. 171 u. 173) erwähnten schwerlöslichen Salze dienen, z. B. das Nitrat.

A. Acetate, in der Hitze mit 6 Mol. Pyridin in wässriger Lösung dargestellt.

Durch Umfällen des wie oben beschrieben bereiteten Rohacetats durch Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Essigsäure erhielten wir die folgenden Acetate.

a. Umfällung mit Natriumacetat allein.

Wir lösten 15 g Rohacetat in etwa 300 ccm Wasser und fügten 20 g Natriumacetat in konz. Lösung hinzu. Hat nach einiger Zeit die Abscheidung des Salzes nicht stattgefunden, so muß noch mehr Natriumacetat zugesetzt werden.

Sämtliche Acetate bilden graugrüne Pulver, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Analyse.

Wir haben dieses und die folgenden Salze in lufttrockenem Zustand analysiert.

0.2910 g Substanz verbr. 47.53 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ <sup>1</sup> = 14.2 % Cr.

0.3516 g „ lieferten 0.0724 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 14.1 % Cr.

0.1680 g „ „ 0.1998 g  $\text{CO}_2$  = 32.44 % C.

Hiernach verhält sich Cr : C = 3 : 30.0.

Daraus ergibt sich, daß das so gefällte Salz aus einem Gemenge von Mono- und Biacetat besteht, denn

im Monoacetat verhält sich Cr : C = 3 : 29,

im Biacetat „ „ Cr : C = 3 : 31.

b. Umfällung mit Natriumacetat unter Zusatz von verdünnter Essigsäure.

Wir lösten 15.0 g Rohacetat in etwa 300 ccm Wasser, fügten 100 ccm 15%ige Essigsäure hinzu und sodann eine Lösung von

<sup>1</sup> Siehe diese Bestimmungsmethode des Chroms unten beim Jodid S. 178.

20 g Natriumacetat in wenig Wasser. Sollte keine Abscheidung stattfinden, so setzt man noch eine weitere Menge Natriumacetat hinzu.

Analyse.

0.3194 g Substanz verbr. 51.86 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm.  $S_2O_3Na_2 = 14.1\%$  Cr.

0.1554 g „ lieferten 0.2021 g  $CO_2 = 35.47\%$  C.

0.1421 g „ „ 5.0 ccm N ( $15^\circ$ , 716 mm) =  $3.93\%$  N.

Hiernach verhalten sich Cr : C : N = 3.0 : 32.8 : 3.1.

Daraus ergibt sich, daß dieses Salz ein Gemenge von viel Triacetat mit wenig Biacetat vorstellt, denn

im Biacetat verhält sich Cr : C = 3 : 31,

im Triacetat verhält sich Cr : C = 3 : 33.

e. Triacetat.

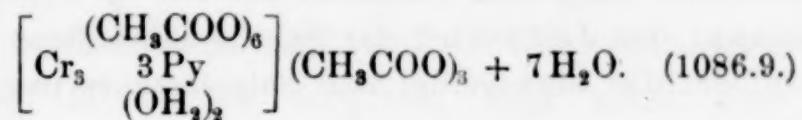
Man löst wiederum 15 g Rohacetat in 300 ccm Wasser und setzt 50 g Eisessig, sowie 20 g Natriumacetat in konz. Lösung hinzu.

Analyse.

0.3087 g Substanz lieferten 0.0636 g  $Cr_2O_3$ .

0.1749 g „ „ 0.2339 g  $CO_2$  und 0.0839 g  $H_2O$ .

0.1393 g „ „ 4.8 ccm N ( $15^\circ$ , 716 mm).



Ber.: Cr 14.38 C 36.43 N 3.86 H 5.56.

Gef.: Cr 14.1 C 36.47 N 3.85 H 5.37.

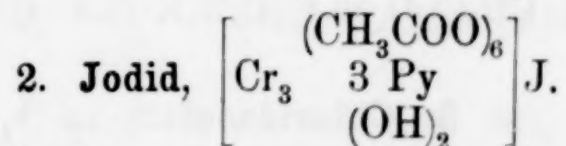
B. Acetat, bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Mol. Pyridin in wässriger Lösung dargestellt.

Wir haben es durch Überführung in das Jodid identifiziert.

0.2436 g Substanz lieferten 0.0640 g  $AgJ = 14.2\%$  J.

0.1908 g „ verbr. 37.83 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm.  $S_2O_3Na_2 = 17.2\%$  Cr.

Berechnet für das Jodid (s. unten):  $13.97\%$  J und  $17.21\%$  Cr.



Man löst 10 g Rohacetat in 4 Liter Wasser und fügt eine Lösung von etwa 20 g Jodkalium hinzu. Das Salz scheidet sich nach kurzer Zeit aus und sitzt als schweres Pulver zu Boden. Man saugt es ab und wäscht es einige Male mit wenig Wasser aus. Es bildet ein graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop hell blafsgrüne, fast farblose, gerade abgeschnittene Prismen.

## Analyse.

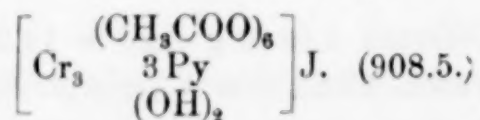
Wir haben bei diesem Salze die Essigsäure nach der Methode bestimmt, die wir früher bei den Salzen der Hexaacetato-trichrombase<sup>1</sup> angewendet haben.<sup>2</sup> Sie ist aber bei den schwerer löslichen Salzen der Tripyridinbase nicht gerade bequem, wir haben daher bei allen anderen Salzen den Gesamtkohlenstoff (von der Essigsäure und vom Pyridin) durch eine Verbrennung ermittelt.

Zur Bestimmung des Chroms lösten wir die Substanz in etwa 100 ccm warmem Wasser, fügten 20 ccm 20%ige Natronlauge und 20 ccm 2%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und ließen bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Oxydation des Chroms (reine Gelbfärbung der Flüssigkeit) stehen. Hierauf wird bis zu völliger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erhitzt, nach dem Erkalten Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und mit Natriumthiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert.

Den Pyridingehalt der Salze haben wir meistens durch Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS festgestellt, beim Jodid haben wir ihn außerdem auf folgende Weise ermittelt: Man destilliert aus der wie bei der Bestimmung des Chroms angegeben zu erhaltenden Lösung des Salzes, welche das Chrom als Chromat enthält, durch Kochen das Pyridin in überschüssige verdünnte Salzsäure. Diese salzsaure Lösung wird nach Zusatz von überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und das ausgeschiedene Pyridinchloroplatinat nach einiger Zeit auf einem Gooch-Tiegel abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Zur Bestimmung des Jods wird das Salz in mindestens 200 ccm heißem Wasser\* gelöst, Silbernitrat hinzugefügt und Salpetersäure usw.

0.4025 g	Substanz	verbr.	80.24 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .
0.3266 g	„	„	65.71 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .
0.4200 g	„	lieferten	0.1093 g	AgJ.
0.4025 g	„	verbr.	13.42 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH (Essigs. best.)
0.1243 g	„	lieferten	0.1634 g $\text{CO}_2$ und	0.0462 g $\text{H}_2\text{O}$ .
0.1310 g	„	„	5.5 ccm	N (16.5°, 715 mm).
0.4945 g	„	„	0.4445 g	$\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .



Ber.: Cr 17.21 J 13.97  $\text{CH}_3\text{COO}$  38.97  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  26.11 C 35.67 N 4.62 H 3.88.  
 Gef.: Cr 17.31 J 14.07  $\text{CH}_3\text{COO}$  39.4  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  25.0 C 35.86 N 4.66 H 4.16.  
 Cr 17.40.

## 3. Chloridacetat.

Man löst 10 g Rohacetat in etwa 500 ccm Wasser, fügt 15 ccm 15%ige Essigsäure und solange gesättigte Chlorkaliumlösung hinzu, bis nach etwa 1 Minute die Abscheidung des Salzes beginnt. Es

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3005.

<sup>2</sup> Die Gegenwart des Pyridins stört hierbei nicht, da es den Umschlag des Phenolphthaleins nicht beeinflusst.

ist nicht schwerlöslich genug, daß man es mit kaltem Wasser waschen könnte.

Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop sehr feine Nadeln.

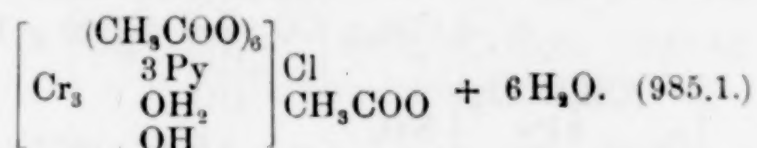
#### Analyse.

0.4105 g Substanz verbr. 74.04 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .

0.2100 g „ lieferten 0.0310 g AgCl.

0.1576 g „ „ 0.2036 g  $\text{CO}_2$  und 0.0682 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1265 g „ „ 4.7 ccm N ( $16^\circ$ , 712 mm).



Ber.: Cr 15.87 Cl 3.60 C 35.33 H 5.22 N 4.27.

Gef.: Cr 15.66 Cl 3.65 C 35.24 H 4.84 N 4.11.

#### 4. Nitrat.

Man setzt zu einer Lösung von 10 g Rohacetat in etwa 3 Liter Wasser portionsweise gesättigte Kaliumnitratlösung und wartet nach dem jedesmaligen Zusatz, ob nicht die Ausscheidung des Salzes durch Auftreten von Schlieren sich anzeigt. Dann hört man mit der Zugabe des Kaliumnitrats auf. Fällt man eine weniger verdünnte Lösung, so ist es möglich, daß nicht das reine Nitrat, sondern ein Gemenge von diesem mit Nitratacetat (Nr. 5) ausfällt. Dieses Salz läßt sich mit kaltem Wasser etwas waschen.

Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop blafsgrüne Nadeln.

#### Analyse.

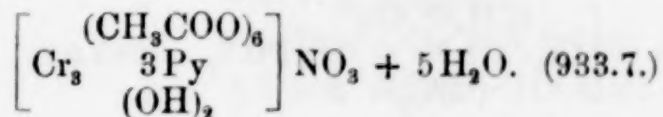
0.2251 g Substanz lieferten 0.0551 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2854 g „ verbr. 54.93 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .

0.3612 g „ lieferten 0.1512 g Nitronnitrat.

0.1416 g „ „ 7.6 ccm N ( $17^\circ$ , 718 mm).

0.1895 g „ „ 0.2404 g  $\text{CO}_2$  und 0.0872 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ber.: Cr 16.74 C 34.69 H 5.18 N 6.00  $\text{NO}_3$  6.64.

Gef.: Cr 16.71 C 34.60 H 5.15 N 5.97  $\text{NO}_3$  6.9.

Cr 16.76.

#### Bestimmung der Löslichkeit des Nitrats in Wasser.

Es wurden 1.2 g Salz mit 100 ccm Wasser 4 Stunden lang geschüttelt. 30.81 g des Filtrates lieferten durch Fällung mit Ammoniak in der Hitze 0.0364 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.4592$  g Nitrat in 100 g gesättigter Lösung. Hiernach löst sich 1 g Nitrat in 216.9 g Wasser.

### 5. Nitrataacetat.

Man versetzt die wässrige Lösung von 10 g Rohacetat in 2 $\frac{1}{2}$  Liter Wasser mit 100 ccm 15% iger Essigsäure und dann mit gesättigter Kaliumnitratlösung, wie beim Nitrat.

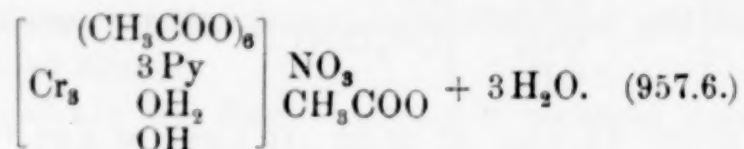
Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop feine Nadeln.

#### Analyse.

0.1350 g Substanz lieferten 0.0316 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.1194 g „ „ 6.5 ccm N (16.5°, 717 mm).

0.1302 g „ „ 0.1730 g CO<sub>2</sub> und 0.0520 g H<sub>2</sub>O.



Ber.: Cr 16.32 C 36.34 H 4.73 N 5.85.

Gef.: Cr 16.03 C 36.24 H 4.47 N 6.0.

### 6. Chloroplatinat.

Man versetzt eine Lösung von etwa 2 g Acetat,<sup>1</sup> Nitrat oder Chloridacesat in 800 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.5 g PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit in schönen Kriställchen aus, die sich rasch absetzen. Man kann es mit kaltem Wasser waschen.

Silbergraues Pulver, unter dem Mikroskop graugrüne, flache, zu Büscheln aggregierte Prismen.

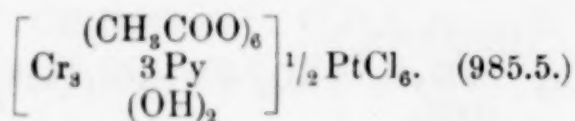
#### Analyse.

Chrom und Platin werden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt. Beim Lösen der Schmelze in Wasser bleibt das Platin quantitativ zurück.

0.1855 g Substanz lieferten 0.0435 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.0183 g Pt.

0.1383 g „ „ 5.2 ccm N (16°, 720 mm).

0.1983 g „ „ 0.2367 g CO<sub>2</sub> und 0.0622 g H<sub>2</sub>O.



Ber.: Cr 15.86 Pt 9.89 C 32.80 H 3.55 N 4.26.

Gef.: Cr 16.05 Pt 9.86 C 32.56 H 3.51 N 4.21.

### 7. Chlorostannat.

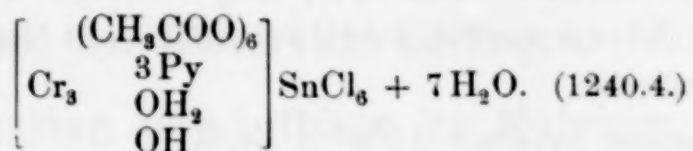
Man setzt zur Lösung von 10 g Rohacetat in 400 g Wasser eine Lösung von Natriumchlorostannat oder von Zinntetrachlorid in verdünnter Salzsäure bis zum Auftreten von Schlieren.

<sup>1</sup> Mit Natriumacetat umgefällt (s. S. 176).

Hellgraues Pulver, unter dem Mikroskop feinnadelig. Es ist zu bemerken, daß dieses Salz anders zusammengesetzt ist als das Chloroplatinat, auch ist es viel weniger schwerlöslich als jenes.

#### Analyse.

0.2786 g Substanz lieferten 0.0508 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 0.0369 g  $\text{SnO}_2$ .<sup>1</sup>  
 0.1785 g „ „ 0.1685 g  $\text{CO}_2$  und 0.0632 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0.1341 g „ „ 4.0 ccm N (20.5°, 720 mm).



Ber.: Cr 12.60 Sn 9.60 C 26.10 H 4.06 N 3.38.  
 Gef.: Cr 12.48 Sn 10.4 C 25.75 H 3.96 N 3.28.

#### 8. Permanganat.

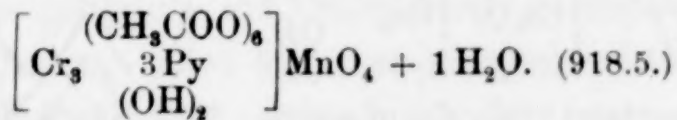
Man versetzt eine Lösung von 10 g Rohacetat in 5 Liter Wasser mit einer solchen von etwa 10 g Kaliumpermanganat in 200 g Wasser. Die Abscheidung beginnt bald und ist sehr reichlich. Man wäscht das Salz mit etwas kaltem Wasser.

Violettrotes Pulver, unter dem Mikroskop rosarote kurze Stäbchen. Das Salz ist in Wasser sehr schwerlöslich.

#### Analyse.

Zur Bestimmung von Chrom und Mangan schmilzt man mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser scheidet sich das gesamte Mangan als Mangansuperoxydhydrat ab. Man filtriert es ab, löst es in verdünnter heißer Salzsäure und fällt mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Die Übermangansäure haben wir außerdem mit einer gegen Kaliumpermanganat eingestellten Ferrosulfatlösung titriert.

0.2591 g Substanz lieferten 0.0653 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 0.2547 g „ „ 0.01054 g O.  
 0.2193 g „ „ 0.0172 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  
 0.1150 g „ „ 0.1478 g  $\text{CO}_2$  und 0.0460 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0.1334 g „ „ 5.3 ccm N (15°, 716 mm).



Ber.: Cr 17.02 Mn 5.98 C 35.28 H 4.10 N 4.58.  
 Gef.: Cr 17.26 Mn 5.68 C 35.05 H 4.4 N 4.44.  
 Mn 5.65.

<sup>1</sup> Trennung von Zinn und Chrom siehe: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3016.

### 9. Ferricyanid.

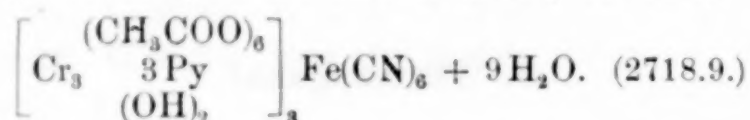
Man fügt zu einer Lösung von 12 g Rohacetat in etwa 1 $\frac{1}{2}$  Liter Wasser eine solche von 15 g Kaliumferricyanid in 50 g Wasser. Die Abscheidung des Salzes beginnt bald.

Blafsgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, rechtwinkelige Tafeln.

#### Analyse.

Chrom und Eisen wurden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt.

0.2819 g	Substanz	lieferten	0.0087 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.2412 g	"	"	0.0076 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und 0.0617 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.1809 g	"	"	0.2535 g	CO <sub>2</sub> und 0.0754 g H <sub>2</sub> O.
0.1441 g	"	"	9.7 ccm	N (16.5°, 714 mm).



Ber.:	Cr	17.25	Fe	2.05	C	38.40	H	4.63	N	7.73.
Gef.:	Cr	17.5	Fe	2.15	C	38.22	H	4.66	N	7.45.
			Fe	2.20.						

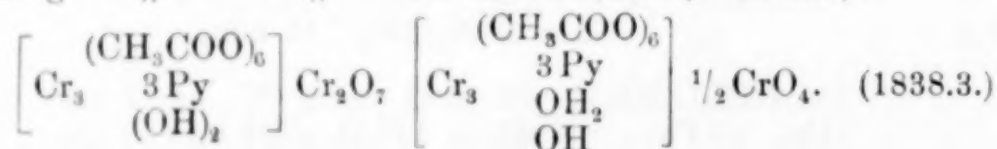
### 10. Chromat.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Rohacetat in 3 Liter Wasser mit einer solchen von 20 g Chromsäure in 100 ccm Wasser. Das Salz wäscht man mit etwas Wasser.

Schmutzig gelbgrünes Pulver, unter dem Mikroskop gelbe, flache, schlechtbegrenzte Prismen.

#### Analyse.

0.1418 g	Substanz	lieferten	0.0501 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Gesamtchrom).
0.3394 g	"	"	bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat <sup>1</sup>	0.01122 g O.
0.2677 g	"	"	bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat	0.00892 g O.
0.1507 g	"	"	0.1905 g	CO <sub>2</sub> und 0.0524 g H <sub>2</sub> O.
0.1280 g	"	"	5.3 ccm	N (20.5°, 720 mm).



Ber.:	Cr (3 wertig)	17.00	Cr (6 wertig)	7.09	C	35.20	H	3.89	N	4.57.
Gef.:	Cr	"	16.95	Cr	"	7.18	C	34.5	H	3.89
				Cr	"	7.24	N	4.55.		

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3893.

Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 8. April 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1910.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. LXXV.**

**Über das Verhalten von Lithium zu Natrium, Kalium, Zinn, Cadmium und Magnesium.**

Von

G. MASING und G. TAMMANN.

Mit 5 Figuren im Text

Eine wichtige Aufgabe der anorganischen Chemie ist die Feststellung des Verhaltens der Elemente zueinander, und, da die überwiegende Mehrzahl der Elemente Metalle sind, so wird noch eine große Anzahl von metallographischen Untersuchungen ausgeführt werden müssen, bevor die Kenntnis der binären aus Metallen aufgebauten Systeme zu einem gewissen Abschluß gelangt ist. Zu den bisherigen Untersuchungen wurden ausschließlich leicht zu erlangende Metalle herangezogen. Auf die Menge des zur Untersuchung verbrauchten Metalles kam es nicht sehr wesentlich an, wenn auch bei den im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen, im Vergleich zu früheren, die verbrauchten Metallmengen sehr erheblich eingeschränkt wurden. Nun ist aber die Mehrzahl der Elemente entweder so selten oder doch so schwierig im metallischen Zustand zu erhalten, daß die weitere Förderung der gestellten Aufgabe an der Beschaffung des Materials zu scheitern droht. Aus diesem Grunde ist es sehr erwünscht, die der thermischen Analyse zugrunde liegenden Beobachtungen mit möglichst geringen Substanzmengen ausführen zu können. Erst wenn es möglich wäre, ein vollständiges binäres Zustandsdiagramm mit 5 g oder weniger des fraglichen schwerer zugänglichen Metalles auszuarbeiten, wäre eine weitere Entwicklung unserer Kenntnisse betreffs der gegenseitigen Beziehung der Elemente zueinander zu erhoffen. Der zu diesem Ziele führende Weg besteht, wie erwähnt, in einer Verminderung der für eine Abkühlungskurve verbrauchten Menge von Metall. Diese

Verminderung läßt sich leicht ausführen, wenn man das Thermo-  
element nebst seinem Schutz kleiner dimensioniert, indem man  
einem Thermoelement, bestehend aus möglichst dünnen Drähten,  
umgeben von möglichst dünnen Schutzwänden in der geringen Metall-  
menge einen möglichst bestimmten Standort gibt und außerdem  
dafür Sorge trägt, daß das Gefäß aus einem möglichst schlechten  
Wärmeleiter besteht. Wenn die zu untersuchenden Metalle auf Glas  
oder Porzellan im betreffenden Temperaturintervalle wenig wirken,  
so erscheint es wohl möglich mit ganz geringen Mengen, 1—3 g,  
ein ganzes Zustandsdiagramm für das betreffende Metallpaar auszu-  
arbeiten. Die folgende Untersuchung bedeutet den ersten Schritt  
auf diesem Wege, der durch die Reaktionsfähigkeit des Lithiums,  
besonders durch seine Wirkung auf Glas, nicht gerade erleichtert  
wurde. Immerhin war es möglich, mit einer Lithiummenge von  
2—5 g je ein Zustandsdiagramm des Lithiums mit den genannten  
Metallen auszuarbeiten.

Das Lithium enthielt weder Schwermetalle, noch nachweis-  
bare Mengen von Kalium. Dagegen wies die Färbung der Flamme  
auf Spuren von Natrium hin.

Über das Verhalten des Lithiums zu anderen Metallen liegen  
systematische Angaben kaum vor. Soweit wir vereinzelte Angaben  
über Beziehungen von Lithium zu anderen Metallen gefunden haben,  
sind dieselben weiter unten erwähnt.

Das Lithium steht bekanntlich betreffs der Löslichkeit seiner  
Salze näher dem Magnesium, als den Alkalimetallen. Es gehört  
nach dem periodischen System zu jenen kleinen typischen Perioden,  
deren Glieder sich betreffs ihres Verhaltens von den Elementen  
einer natürlichen Gruppe in engerem Sinne nicht unerheblich unter-  
scheiden. Infolgedessen sind die Regeln über die Verbindungs-  
fähigkeit der Metalle untereinander auf das Lithium, wie auf alle  
Glieder der ersten beiden kleinen Perioden, nicht anwendbar, und  
es fragt sich, ob das Lithium, das auch betreffs seines Spektrums sich  
in die Reihe des Na, K usw. nicht einordnen läßt, im metallischen  
Zustande näher dem Magnesium als dem Kalium und Natrium steht.

#### Das Versuchsverfahren.

Zur Herstellung der Legierungen wurde das im Petroleum auf-  
bewahrte blanke Lithium schnell mit Filtrierpapier abgetrocknet  
und in ein ebenfalls mit Petroleum gefülltes Wägegläschen gebracht.

Hierbei liefen die blanken Schnittflächen des Lithiums nur schwach an. Die Einwägung der Metalle wurde mit einer Genauigkeit bis zu 2 mg ausgeführt, wodurch der Gesamtgehalt der Legierung bis etwa 0.5% bestimmt war. Nachdem das Lithium zuerst in das Schmelzgefäß und darauf das schwere Metall eingeführt war, wurden die beiden Metalle im Wasserstoffstrom erhitzt und mit einem geeignet geformten Rührer gut gemischt. Nach TROOST und HAUTEFEUILLE<sup>1</sup> und GUNTZ<sup>2</sup> verläuft die Absorption des Wasserstoffs durch das Lithium bei Temperaturen unter 400° ziemlich langsam. Erst bei heller Rotglut wird dieselbe, wie wir auch beobachtet haben, so schnell, daß das Lithium unter Bildung von Hydrür erglüht. Da Stickstoff und andere Gase das Lithium schon bei tieferen Temperaturen energischer angreifen, so blieb uns nur übrig, die Herstellung der Legierungen im Wasserstoffstrome vorzunehmen; hierdurch würde ein merklicher Fehler wohl nur bei denjenigen Legierungen entstehen, welche freies Lithium enthalten, und die zu ihrer vollständigen Schmelzung über 400° erhitzt werden müssen.

Da das Lithium uns nur in beschränkter Menge zur Verfügung stand, so galt es, mit möglichst geringen Mengen desselben zu arbeiten. Die Schmelzen wurden deshalb in kleinen Röhren aus Jenaer schwer schmelzbarem Glas vom Durchmesser 0.7—1.4 cm, oder in kleinen Fingerhüten aus Eisen vom mittleren Durchmesser 1.3 cm hergestellt. Das Lithium und einige lithiumreiche Legierungen greifen das Glas in geschmolzenem Zustande recht stark, besonders bei Temperaturen über 400°, an. Flüssiges Lithium benetzt Glas, und beim Schmelzpunkte des Lithiums wird die Oberfläche des Glases, wahrscheinlich durch Reduktion von  $\text{SiO}_2$ , blauschwarz gefärbt. Bei höherer Temperatur verdickt sich die veränderte Schicht des Glases, so daß bei längerer Einwirkung oder höherer Temperatur das Glasrohr vollständig zerstört werden kann. Dagegen wirkt es auf Eisen nicht merklich ein, wovon beim Zusammenschmelzen der Lithiumlegierungen, die höher erhitzt werden mußten, Gebrauch gemacht wurde. Die Schmelzgefäße für Lithiumlegierungen wurden, gleichgültig, ob sie aus Eisen oder Glas bestanden, in ein weiteres Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, in welchem die Wasserstoffatmosphäre hergestellt wurde, gebracht.

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Phys.* [5] 2 (1874), 273.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 122 (1896), 244.

Um das Arbeiten mit kleinen Metallmengen zu ermöglichen, wurde das Thermoelement durch eine dünnwandige enge Glaskapillare gezogen, die dann an der Berührungsstelle der beiden Drähte des Thermoelementes U-förmig zusammengebogen wurde. Diese Anordnung des Thermoelementes wurde bei der Untersuchung der Legierungen des Lithiums mit Kalium und Natrium gebraucht, wobei der Durchmesser der Drähte 0.2 mm, der Durchmesser der

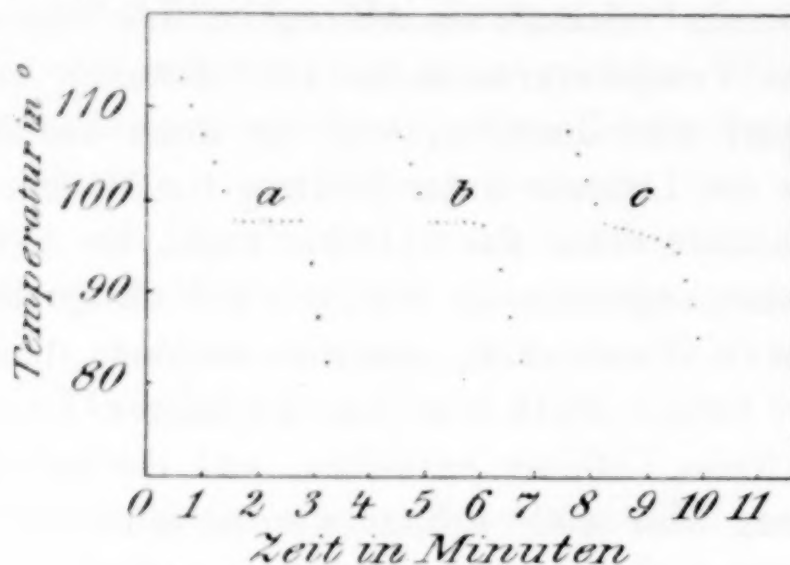


Fig. 1.

Glaskapillare 1 mm und ihre Wandstärke 0.1 mm betrug. Eine Abkühlungskurve, die man mit 1.4 g Natrium mit diesem Thermoelement aufnahm, ist in Fig. 1 durch die Kurve *b* wiedergegeben. Verringerte man den Durchmesser des Thermoelementes bis 0.05 mm, so erhielt man die Abkühlungskurve *a* Fig. 1. Man sieht, daß bei Benutzung des dünneren Thermoelementes die Abrundung des Haltepunktes zum Schluß der Kristallisation fast verschwunden ist, während sie bei Anwendung des dickeren Drahtes noch deutlich hervortritt. Naturgemäß wird das dünne Schutzrohr des Thermoelementes außerordentlich schnell bei Temperaturen über 200° von Lithium zerstört. Infolgedessen mußten bei allen anderen Legierungen außer den genannten dickere Schutzrohre benutzt werden. Diese Schutzrohre aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas hatten einen äußeren Durchmesser von ca. 2.5 mm und eine Wandstärke von 0.5 mm. Die Berührungsstelle der Thermoelementdrähte wurde bis zum geschlossenen Ende des Schutzrohres geführt und der eine Draht mit einer feinen Kapillare aus Porzellan umgeben. Bei einer Drahtdicke von 0.2 mm erhält man für 1.4 g Na die Abkühlungskurve *c* Fig. 1.

Man ersieht, daß durch Vergrößerung der Wärmekapazität des Thermoelements und seines Schutzes der scharf ausgeprägte Halte-

punkt der Kurve *a* zuerst eine Abrundung erfährt und dann, wenn die Bedingungen des Wärmeaustausches zwischen der Kontaktstelle des Thermoelementes und der Schmelze bedeutend verschlechtert werden, in ein Temperaturintervall übergeht. Leider waren wir genötigt, die letzte Anordnung, die der Kurve *c* Fig. 1 entspricht, bei der Untersuchung der Legierungen des Lithiums mit Zinn, Cadmium und Magnesium anzuwenden, da das Schmelzrohr, welches den Kurven *a* und *b* Fig. 1 entspricht, beim Zusammenschmelzen dieser Legierungen schnell zerstört wurde. Auch bei Anwendung des dickeren Schutzrohres konnte das Thermoelement erst kurz vor dem Beginn der Abkühlung in die Schmelze eingeführt werden.

### Das Verhalten von Lithium zum Natrium und Kalium.

Systematische Untersuchungen über das Verhalten von Lithium zum Kalium und Natrium liegen nicht vor. In einer ausgedehnten Arbeit über das Lithium und seine Verbindungen<sup>1</sup> erwähnt TROOST, daß man durch direkte Einwirkung der Metalle aufeinander oder durch Einwirkung von Kalium resp. Natrium auf LiCl bei gelindem Erhitzen Legierungen des Lithiums mit Kalium und Natrium erhalten kann. Bei Anwendung der zweiten Methode erhält man zuerst eine lithiumarme Legierung, die in Petroleum untersinkt; wenn man auf sie jedoch Wasser einwirken läßt, wird das Natrium zuerst aufgelöst, sie wird lithiumreicher und schwimmt schließlich auf Petroleum.

HEYCOCK und NEVILLE<sup>2</sup> haben die Gefrierpunktserniedrigung des Natriums durch Lithium bestimmt und eine atomare Erniedrigung pro 100 g-Atome Natrium von 1.1—1.24° gefunden.

Das Zusammenschmelzen von Lithium mit Natrium und Kalium läßt sich leicht ausführen, da die Temperatur hierbei nicht über 200° gesteigert zu werden braucht. Infolgedessen findet auch kein erheblicher Abbrand statt, worauf aus dem rein metallischen Aussehen der Schmelzen, solange sie im Rohr unter der Wasserstoffatmosphäre sich befanden, zu schließen ist. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in den Tabellen 1 und 2 und den Diagrammen Fig. 2 und Fig. 3 zusammengestellt. Die Zeitdauer der Haltepunkte ist auf 1 g der eingewogenen Menge reduziert und mit der Abkühlungsgeschwindigkeit multipliziert.

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Phys.* [3] **51** (1857), 103.

<sup>2</sup> *Chem. Soc. Journ.* **55** (1889), 675.

Tabelle 1.  
Lithium—Natrium.

Gewichts-% Li	Temp. des Beginnes der Kristallisation in °	Temp. des 1. Haltepunktes in °	Zeitdauer des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in °	Zeitdauer des 2. Haltepunktes in Sek.	Angewandte Substanzmenge	
						Gew. in g	Vol. in ccm
100	179	—	—	—	—		
93.6	164	162	400	—	—	0.54	0.9
77.6	—	162	360	94	31	0.49	0.75
57.0	—	160	190	93.5	41	0.70	1.0
33.4	—	160	78	94	51	1.28	1.6
22.8	—	159	30	92.5	50	1.54	1.8
7.0	—	162	10	95.5	86	1.22	1.5
2.9	—	161	sehr kurz	95.5	120	1.53	1.6
0	97	—	—	—	—		

Tabelle 2.  
Lithium—Kalium.

Gewichts-% Li	Temp. des Beginnes der Kristallisation in °	Temp. des 1. Haltepunktes in °	Zeitdauer des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in °	Zeitdauer des 2. Haltepunktes in Sek.	Angewandte Substanzmenge	
						Gew. in g	Vol. in ccm
100	179	—	—	—	—		
92.9	—	166	500	60	sehr kurz	0.28	0.65
73.0	—	166	305	60	„	0.37	0.8
44.8	—	165	130	58	17	0.58	0.8
15.7	—	166	66	59	31	1.15	1.4
6.7	—	167	40	60	62	1.04	1.2
0	60	—	—	—	—		

Nach Bestimmungen von TROOST<sup>1</sup> liegt der Schmelzpunkt des Lithiums bei 180°. Diese Angabe können wir durch die Beobachtung bestätigen, daß auf der Abkühlungskurve des Lithiums sich ein deutlicher Haltepunkt bei 179° findet.

Flüssiges Natrium und Kalium sind mit flüssigem Lithium sehr wenig mischbar. Die Grenze der Mischungslücke des flüssigen Natriums und Lithiums erstreckt sich einerseits bis mindestens 3% Lithium, da für die Mischung mit 3% Lithium noch ein

<sup>1</sup> l. c.

kleiner Haltepunkt bei  $162^{\circ}$  auftritt. Bei  $162^{\circ}$  wurden Haltepunkte, deren Zeitdauer mit wachsendem Lithiumgehalt zunimmt, für alle Mischungen gefunden. Bei dieser Temperatur muß Lithium oder ein lithiumreicher Mischkristall mit den beiden flüssigen Lösungen von Natrium im Lithium und von Lithium in Natrium, deren Konzentration sich zu etwa 3 und  $92\%$  Li ergibt, im Gleichgewicht

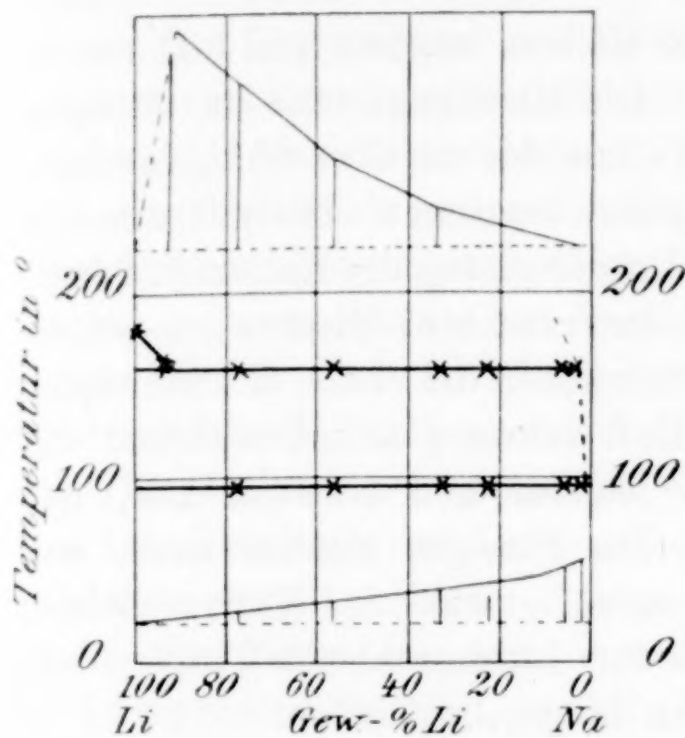


Fig. 2.

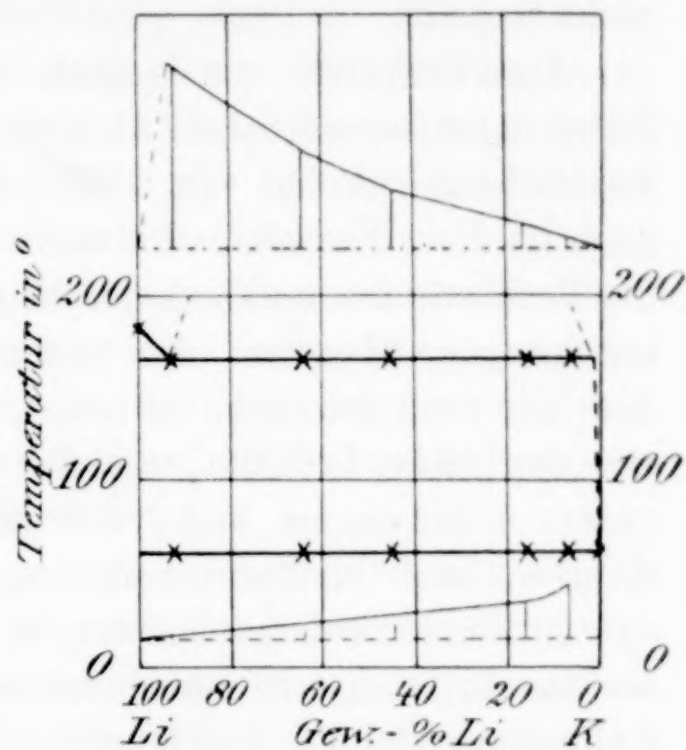


Fig. 3.

sein. Die Konzentration der Schmelze mit  $92\%$  Lithium ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Kurven des Beginnes der Kristallisation mit der eutektischen Horizontalen bei  $162^{\circ}$ . Die Löslichkeitskurve der flüssigen Natrium-Lithiummischungen ist nicht weiter verfolgt worden. Die Frage, ob kristallisiertes Lithium etwas Natrium aufzunehmen vermag, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Wohl könnte man das Fehlen eines Haltepunktes bei der Mischung mit  $94\%$  Lithium bei  $95.5^{\circ}$  als einen Grund für die Bildung von lithiumreichen Mischkristallen anführen; aber, da Lithium und Natrium sich nicht mischen und das schwerere Natrium am Boden des Schmelzrohres in jener Mischung ein Kügelchen bildete, welches sich in einiger Entfernung von der Kontaktstelle des Thermoelementes befand, so braucht man die Abwesenheit eines Haltepunktes bei  $95.5^{\circ}$  in der  $94\%$  Lithium enthaltenden Mischung nicht dahin zu deuten, daß bei diesem Versuch kein Natrium kristallisierte. Extrapoliert man die Konzentration, bei welcher die Haltepunkte bei  $95^{\circ}$  Null werden, so erhält man die Konzentration von  $100\%$  Lithium; das heißt, daß hiernach zu urteilen, das Lithium keine Mischkristalle mit Natrium bildet.

Entsprechend den thermischen Feststellungen wird in allen untersuchten Gemengen nach ihrem Zusammenschmelzen und gründlichen Umrühren eine sehr natriumreiche Schicht nach Durchschneiden der Reguli gefunden. Diese natriumreiche Schicht ist von Lithium immer durch einen zu Natrium konkaven Meniskus getrennt, weil das Lithium das Glas leicht benetzt, während das Natrium das Glas nicht benetzt.

Das Verhalten von Lithium zu Kalium ist dem von Lithium zu Natrium außerordentlich ähnlich. Die Mischungslücke im flüssigen Zustande reicht fast vom reinen Kalium bis zu etwa 95% Lithium, doch ist diese Konzentration nicht genau bestimmt. Hiermit stimmen die Resultate der makroskopischen Untersuchung der Kalium-Lithiummischungen überein. Bei allen untersuchten Mischungen waren deutlich zwei Schichten zu sehen, von denen die obere, lithiumreiche, wie das reine Lithium, an der Luft schwarz anlief, während die untere lithiumarme sich, wie es Kalium und Natrium tun, mit einer weißen Oxydhaut bedeckte. Da flüssiges Kalium auch, wie das Lithium das Glas benetzt, so waren, obwohl das Kalium dichter als das Lithium ist, manchmal in der Lithiumschicht Tropfen von Kalium, welche an den Glaswänden hingen, zu finden.

Bemerkenswert ist, daß nach dem Zusammenschmelzen von Lithium mit Kalium und von Lithium mit Natrium die Eigenschaften der erhaltenen Schichten sich von den reinen Metallen Li, K und Na betreffs ihrer Härte und Oxydationsfähigkeit nicht merklich unterscheiden; infolgedessen ist es wenig wahrscheinlich, daß sich hier Mischbarkeit im kristallisierten Zustande findet.

#### Das Verhalten von Lithium zu Zinn.

Die Lithium-Zinnlegierungen sind noch nicht Gegenstand systematischer Untersuchungen gewesen. LEBEAU<sup>1</sup> hat Lithium-Zinnlegierungen durch Elektrolyse geschmolzenen Lithiumchlorids bei Benutzung einer Zinnkathode bereitet. Über die Eigenschaften der so erhaltenen Legierungen teilt LEBEAU nichts mit.

Die Lithium-Zinnlegierungen mit 50 und mehr Atomprozenten Zinn wurden in Glasgefäßen zusammengesmolzen. Das Glas wurde beim Zusammenschmelzen nur sehr wenig angegriffen; durch Zurückwiegen wurde festgestellt, daß der Abbrand 0.01 g nicht überstieg. Die lithiumreicheren Legierungen griffen das Glas schon

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 134, 233; *Chem. Centrbl.* 1902 I, 520.

stärker an, deshalb wurden die Metalle in Eisengefäßen zusammengeschmolzen. Recht schwierig war das Arbeiten im Konzentrationsgebiet 0—30 Atomprozent Sn. Schon bei den Legierungen mit 20—35 Atomprozent Sn gelingt es wegen ihrer starken Einwirkung auf das Glas bei Temperaturen zwischen 700 und 500°, nur eine Abkühlungskurve aufzunehmen. Beim zweiten Erhitzen wird das Schutzrohr durch die Legierung regelmässig zerstört. Noch stärker wirken die Legierungen von 0—20 Atomprozent Sn, welche freies Lithium enthalten, auf das Schutzrohr. Führt man in eine dieser Legierungen das Thermoelement bei 600° ein, so wird das Schutzrohr augenblicklich unter Zischen zerstört. Außerdem erglühen diese Legierungen bei etwa 650° im Wasserstoffstrome unter Hydrürbildung. Daher wurden zur Bestimmung des Eutektikums in Legierungen mit 5 und 10 Atomprozent Sn die Legierungen nur bis 500° erhitzt und dann, nachdem dieselben auf 400° abgekühlt waren, das Thermoelement in dieselben eingeführt.

Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle 3 und Fig. 4 zusammengestellt. Durch Zusatz von Lithium wird der Schmelzpunkt des Zinns bis zum eutektischen Punkte *b*, der bei etwa 95 Atomprozent Sn liegt, erniedrigt. Auf der Abkühlungskurve der Legierung von dieser Zusammensetzung findet sich nur ein Haltepunkt bei 214°, und die Struktur des Regulus ist eine rein eutektische. Bei weiterem Zusatz von Lithium steigt die Temperatur des Beginnes der Kristallisation längs dem Aste *bc* an. Die primäre Ausscheidung bildet hier weisse, an der Luft sehr langsam hellgelb anlaufende Kristalle der Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ , die durch Wasser kaum angegriffen, von verdünnter Salpetersäure aber dunkel geätzt werden. Diese Kristalle sind vom Eutektikum *b* umgeben. Von der Konzentration des Punktes *c* beginnend findet sich auf den Abkühlungskurven, ausser der Verzögerung bei der Temperatur der primären Ausscheidung der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$ , ein Haltepunkt bei 318—320°, entsprechend der Bildung der Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  aus  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$  und der Schmelze *c*. Diese Reaktion verläuft nicht vollständig, wie es bei einem verdeckten Maximum oft der Fall ist. Deshalb erstreckt sich die eutektische Horizontale *bo* nicht bis zum Punkt *p*, welcher der Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  entspricht, sondern reicht über diesen hinaus. Dementsprechend war zu erwarten, daß die Legierungen, welche weniger als 77 Atomprozent Sn enthalten, aus drei Kristallarten bestehen würden, und daß die primär ausgeschiedenen Kristalle  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$  von  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  umhüllt

Tabelle 3.

Lithium—Zinn.

Zusammensetzung in		Temp. der primären Ausscheidung in °	Temp. des 1. Haltepunktes in °	Zeitdauer des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in °	Zeitdauer des 2. Haltepunktes in Sek.	Angewandte Substanzmenge	
Gew.-% Sn	At.-% Sn						Gew. in g	Vol. in ccm
100	100	232	—	—	—	—		
99.7	94.6	214	—	—	214	120	9.50	1.4
99.3	89.3	268	—	—	212	85	7.85	1.1
98.4	78.3	314	—	—	210	40	3.85	0.6
97.8	72.3	360	318	15	212	10	2.26	0.4
96.9	65.2	423	318	12	212	6	2.56	0.5
95.6	56.1	455	319	7	211	sehr kurz	2.47	0.5
94.4	50.0	463	320	2	—	—	6.43	1.2
93.5	45.8	465	—	—	—	—	4.44	1.0
92.0	40.4	465	—	—	—	—	3.64	0.8
90.4	35.6	512	458	18	—	—	3.32	0.9
90.0	34.6	530	465	15	—	—	3.98	1.1
87.6	29.4	625	457	8	—	—	4.37	1.5
84.9	24.9	666	456	6	—	—	3.31	1.2
81.0	20.0	680	458	sehr kurz	—	—	2.26	1.0
63.8	9.3	?	175	20	—	—	1.02	0.7
57.8	4.1	?	175	39	—	—	0.64	0.6
0	0	179	—	—	—	—		

sein würden. Diese Erwartung wurde bei der mikroskopischen Untersuchung der auf feinem Schmirgelpapier geschliffenen Legierungen auch durchaus bestätigt. Man erkennt leicht die langen Kristalle der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$ , umgeben von Säumen, bestehend aus den Kristalliten der Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ , welche die Kristalle der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$  vollständig umhüllen, und zwischen den Kristalliten der Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  findet sich dann das zinnhaltige Eutektikum *b*. Die dem Maximum *d* entsprechende Verbindung  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$  bildet groÙe, lange, an der Luft erst gelb und dann braun anlaufende Kristalle. Von Wasser wird sie nur langsam angegriffen.

Von *e* steigt die Kurve der primären Ausscheidung steil zum Maximum *f*, dem wahrscheinlich die Verbindung  $\text{Li}_4\text{Sn}$  entspricht. Die Kristalle dieser Verbindung zeichnen sich durch ihre glimmerartige Struktur und eine groÙe Sprödigkeit aus. An der Luft färben sich dieselben dunkelblau und reagieren lebhaft mit Wasser.

Die Formeln der drei existierenden Lithium-Zinnverbindungen sind durch folgende Beobachtungen gestützt.

I. Die Formel  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  ergibt sich aus folgenden Tatsachen.

1. Extrapoliert man die Konzentration, bei welcher die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei  $212^\circ$  Null wird, aus den

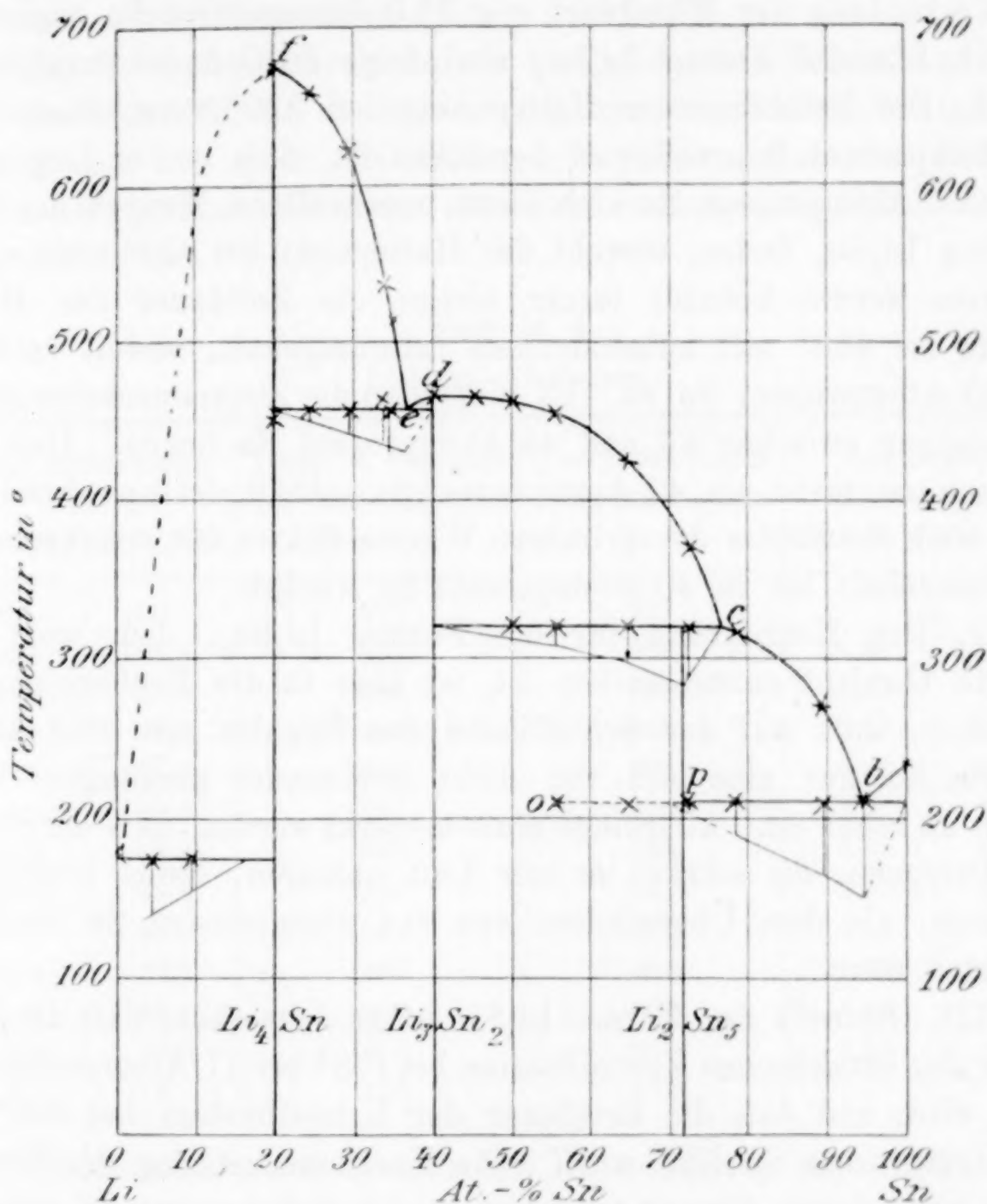


Fig. 4.

Zeitdauern für 89.3 und 78.3 Atomprozent Sn, bei welchen Legierungen abnorme Umhüllungserscheinungen nicht auftreten, so findet man die Konzentration 70 Atomprozent Sn.

2. Liegt das Maximum der Zeitdauer für die Reaktion  $\text{Li}_3\text{Sn}_2 + \text{Schmelze } c \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Sn}_5$  bei 71.5 Atomprozent Sn.

3. Besteht die Legierung mit 72.3 Atomprozent Sn fast nur aus einer Kristallart; sie enthält bedeutend weniger von der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$ , als die Legierung mit 65.2 Atomprozent Sn. Die Menge

des in der ersten Legierung vorhandenen Eutektikums *b* übersteigt etwas die Menge der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$ . Infolgedessen muß die Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  etwas weniger Zinn enthalten, als 72.3 Atomprozent.

Der Formel  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  entsprechen 71.4 Atomprozent Sn, während sich nach den verschiedenen Methoden für die Zusammensetzung der Verbindung der Mittelwert von 71.0 Atomprozent Sn ergibt.

II. Für die Formel  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$  sind folgende Gründe anzuführen:

1. Die Zeitdauer der Haltepunkte bei  $320^\circ$  verschwindet bei 45 Atomprozent Sn, wobei zu bemerken ist, daß in der Legierung mit 45.8 Atomprozent Sn sich nicht unerhebliche Mengen der Verbindung  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  finden, obwohl der Haltepunkt bei  $320^\circ$  nicht nachgewiesen werden konnte; ferner nimmt die Zeitdauer der Haltepunkte bei  $458^\circ$  mit zunehmendem Lithiumgehalt, soweit verfolgt, bis 35 Atomprozent Sn zu. Es muß also die Zusammensetzung der Verbindung zwischen 35 und 45 Atomprozent Sn liegen. Daß die Verbindung mehr als 40 Atomprozent Sn enthält, ist unwahrscheinlich, weil die Größe des primären Wärmeeffektes mit zunehmendem Lithiumgehalt bis zu 40 Atomprozent Sn wächst.

2. Der Hauptgrund für die Formel  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$ , dem wohl das größte Gewicht zuzuschreiben ist, ist aber in der Beobachtung zu erblicken, daß auf der Schlifffläche des Regulus mit 40.4 Atomprozent Sn nur eine Art von dicht aneinander gedrängten Polygonen zu sehen ist. Allerdings muß bemerkt werden, daß die Säume der Polygone, die stärker an der Luft anlaufen, etwas breiter erscheinen, als dem Überschuß von 0.4 Atomprozent Sn noch zu erwarten wäre.

III. Betreffs der Formel  $\text{Li}_4\text{Sn}$  ist zu bemerken, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei  $175^\circ$  bei 17 Atomprozent Sn Null wird, und daß die Zeitdauer der Kristallisation bei  $458^\circ$  bei 19 Atomprozent Sn Null wird. Die Zusammensetzung der Verbindung würde sich dementsprechend zu 18 Atomprozent Sn ergeben. Da aber ein Abbrand von 2—3 Atomprozent Li, wie sich aus der Analyse des Regulus mit 24.9 Atomprozent Sn ergab, anzunehmen ist, so stehen der Annahme der Formel  $\text{Li}_4\text{Sn}$  keine prinzipiellen Bedenken entgegen, besonders da der dieser Formel entsprechende Typus auch bei den Legierungen des Natriums mit Zinn auftritt.

#### Das Verhalten von Lithium zu Cadmium.

Die Legierungen mit 0—40 Atomprozent Li wurden in Glasröhren, die mit einem höheren Lithiumgehalt in Eisenröhren her-

gestellt. Nachdem das Cadmium bei  $320^{\circ}$  geschmolzen war, wurde die Metallmasse umgerührt; dabei erstarrte sie allmählich unter Bildung der hoch schmelzenden Mischkristalle. Zur Herstellung homogener Legierungen war es notwendig, die Metalle in allen Fällen auf etwa  $550^{\circ}$  zu erhitzen. Das Glasschmelzrohr sprang nur bei vereinzeltten Versuchen.

Das Schmelzgefäß wurde vor und nach dem Versuch gewogen. Die Gewichts-differenz betrug in den meisten Fällen weniger als 0.01 g und nie mehr als 0.03 g. Das Vorzeichen der Differenz wechselte regellos. Es kann also kein bedeutender Abbrand stattgefunden haben.

Tabelle 4.  
Lithium—Cadmium.

Zusammensetzung in		Temp. d. Beginnes der Kristallisation in $^{\circ}$	Temp. des Endes d. Kristallisation in $^{\circ}$	Angewandte Substanzmenge	
Gw.-% Cd	At.-% Cd			Gew. in g	Vol. in ccm
100	100	321	321		
99.5	92.3	392	335	11.88	1.5
99.1	86.9	453	408	5.42	0.7
98.0	75.4	482	446	7.41	1.1
97.1	67.7	505	505	3.67	0.6
96.55	63.6	521	505	3.22	0.55
95.8	58.8	536	526	3.43	0.65
94.0	49.3	541	541	2.81	0.6
91.8	41.0	525	503	2.14	0.5
88.9	33.3	463	443	2.52	0.7
81.9	22.1	325	303	1.64	0.65
70.8	13.2	250	215	1.20	0.7
0	0	179	179		

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 4 und im Diagramm Fig. 5 zusammengestellt. Li und Cd bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen mit einem Maximum bei 50 Atomprozent Cd. Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation konnten in allen Fällen, auch bei Versuchen in Eisenröhren mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Recht unsicher ist dagegen in den meisten Fällen die Bestimmung der Temperatur des Endes der Kristallisation. Das rührt erstens daher, daß man mit geringen Mengen und deshalb schwachen thermischen Effekten arbeiten mußte, und zweitens daher, daß die gewöhnlich angewandten Korrektionsmethoden der Kristallisationsintervalle in

diesem Falle nicht angewendet werden konnten, weil man nicht bei genügend konstanten Bedingungen arbeiten konnte. Man war gezwungen, bei Li-reichen Legierungen mit viel geringeren Mengen und mit anderen Volumina, als bei den Cd-reichen Legierungen zu arbeiten. Bei der Legierung mit 67.7 Atomprozent Cd tritt statt eines Kristallisationsintervalles ein deutlicher Haltepunkt auf; die

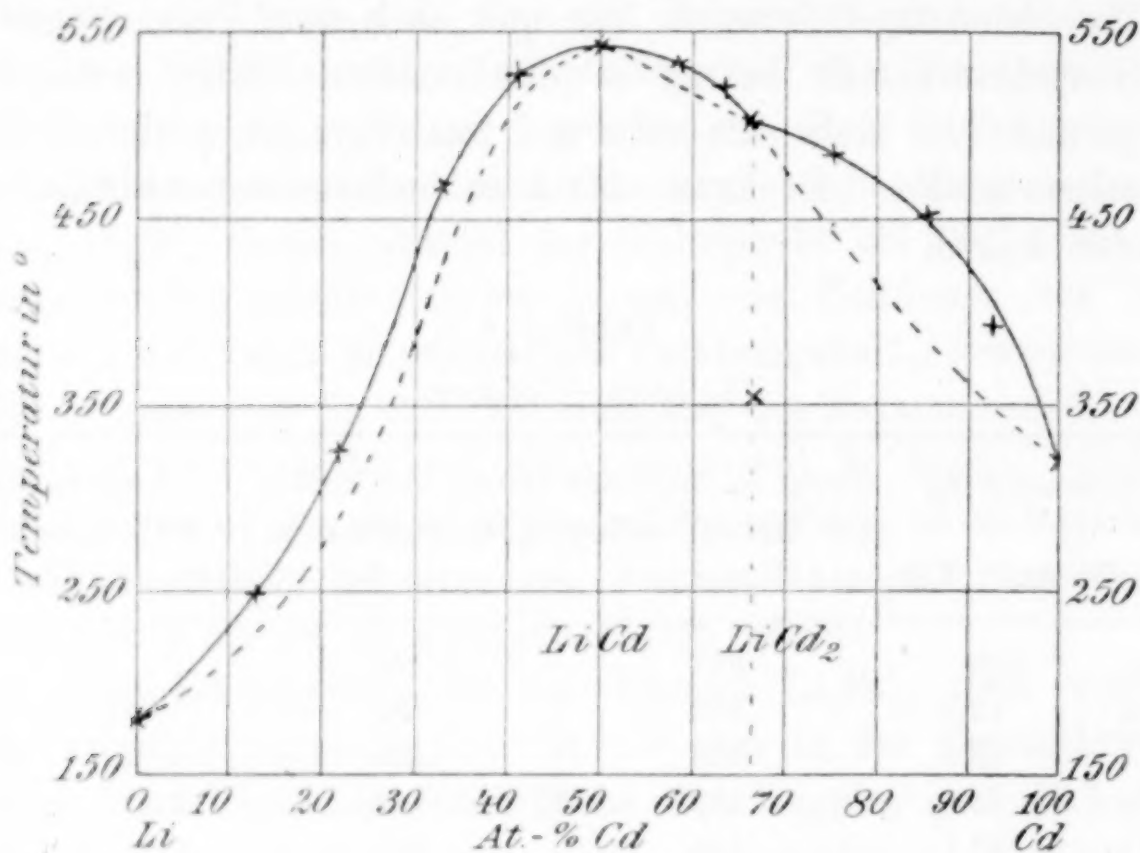


Fig. 5.

Legierung kristallisiert bei konstanter Temperatur. Außerdem findet sich auf der Abkühlungskurve dieser Legierung ein kleiner Haltepunkt bei 356°; bei den benachbarten Legierungen wurde er nicht beobachtet. Die Verhältnisse erinnern hier ganz an die beim Magnesium-Cadmium gefundenen.<sup>1</sup> Betreffs des theoretischen Verlaufes der Kurven des Beginnes und des Endes der Kristallisation in der Nähe des bei 67 Atomprozent Cd gefundenen Haltepunktes ist auf die Bemerkung von RÜER<sup>2</sup> zu verweisen. Da die Legierung mit 67 Atomprozent Cd bei der Kristallisation einen Haltepunkt zeigt und außerdem einen deutlichen Umwandlungspunkt besitzt, so kann man dieselbe als Verbindung, der die Formel  $\text{LiCd}_2$  zukommen würde, ansprechen. Bei 50 Atomprozent Cd, entsprechend dem Maximum der Schmelzkurve, tritt auf der Abkühlungskurve wiederum ein Haltepunkt auf, und man kann auch hier die Existenz einer

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 49 (1906), 42.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 59, 16.

Verbindung annehmen, da die Konzentration des Maximums, jedenfalls angenähert, der einfachen Formel  $\text{LiCd}$  entspricht.

Die Abkühlungskurven wurden bis  $150\text{--}160^\circ$  verfolgt, doch traten außer den angeführten keine thermischen Effekte auf. Auch die Untersuchung der Struktur der Legierungen hat die Existenz einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen erwiesen. In keinem Regulus konnte das Vorhandensein zweier oder mehrerer Strukturelemente nachgewiesen werden. Nur bei der Legierung mit 92 Atomprozent Cd konnte durch Ätzen mit verdünnter Salzsäure eine polyedrische Struktur nachgewiesen werden. Alle anderen Legierungen liefen an der Luft gleichmäßig an und weder durch Ätzen mit verdünnter Salzsäure noch mit verdünnter Salpetersäure konnte eine polygonale Zeichnung hervorgerufen oder eine Inhomogenität nachgewiesen werden. Die Legierungen von 100—70 Atomprozent Cd sind an der Luft ziemlich beständig. Mit steigendem Lithiumgehalt nimmt ihre Oxydationsfähigkeit zu, wobei die Legierungen mit mehr als 50 Atomprozent Lithium an der Luft sich kupferrot färben, und zwar um so schneller und intensiver, je mehr Lithium sie enthalten. Bei hohem Lithiumgehalt, wie in der Legierung mit 13 Atomprozent Cd, geht die kupferrote Färbung in eine dunkelbraune über, die sich mit wachsendem Lithiumgehalt der schwarzen Anlauffarbe des Lithiums nähert.

#### **Das Verhalten von Lithium zu Magnesium.**

Wir suchten auch das Verhalten des Lithiums zu Magnesium zu untersuchen. Es scheint, daß Lithium und Magnesium zwei Reihen von Mischkristallen bilden, die durch eine Lücke zwischen etwa 85 und 95 Gewichtsprozent Mg voneinander getrennt sind, denn die Legierungen mit 81 und 95 Gewichtsprozent Mg erwiesen sich bei der mikroskopischen Untersuchung als homogen, während die Legierung mit 89 Gewichtsprozent Mg zwei deutlich voneinander zu unterscheidende Kristallarten enthielt. Die Kurve des Beginnes der Kristallisation steigt vom Schmelzpunkt des Lithiums zu dem des Magnesiums. Über die genauere Lage der Mischungslücke können sichere Angaben nicht gemacht werden. Die Schwierigkeit bei der Untersuchung der Lithium-Magnesiumlegierungen liegt darin, daß man bis zum Schmelzpunkt des Magnesiums erhitzen muß, um homogene Schmelzen zu erhalten, und daß in diese Schmelzen schon bei ziemlich hoher Temperatur das mit Glas geschützte Thermoelement eingeführt werden muß. Hierbei wird zwischen 500 und

600° das Glas beinahe augenblicklich unter Zischen zerstört. Bei Anwendung von eisernen Schutzröhren wäre es wohl möglich, das Lithium-Magnesiumdiagramm in befriedigender Weise auszuarbeiten.

In der folgenden Tabelle sind die Verbindungen des Mg, Li, Na und K mit den Alkalimetallen und mit Zn, Cd, Sn und Pb zusammengestellt.

	Li	Na	K	Zn	Cd	Sn	Pb
Mg	O	O	O	MgZn <sub>2</sub>	MgCd	Mg <sub>2</sub> Sn	Mg <sub>4</sub> Pb
Li		O	O	—	LiCd, LiCd <sub>2</sub>	Li <sub>4</sub> Sn, Li <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	—
Na			X	NaZn <sub>12</sub>	NaCd <sub>5</sub> , NaCd <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> Sn, Na <sub>2</sub> Sn, Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> , NaSn, NaSn <sub>2</sub>	Na <sub>4</sub> Pb, Na <sub>2</sub> Pb, NaPb, Na <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub>
K				KZn <sub>12</sub> ?	KCd <sub>11</sub> , KCd <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> Sn? KSn? KSn <sub>2</sub> , KSn <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Pb, X, KPb <sub>2</sub> , KPb <sub>4</sub>

Das Lithium steht betreffs seiner Verbindungsfähigkeit anderen Metallen gegenüber etwas näher dem Magnesium, als den beiden Alkalimetallen Natrium und Kalium. Mit dem Magnesium bildet weder Lithium, noch Kalium, noch Natrium eine Verbindung, das Lithium bildet aber auch mit K und Na keine Verbindung, während K und Na miteinander eine Verbindung von nicht näher bestimmter Zusammensetzung bilden. In ihren Beziehungen zu den Metallen Zn, Cd, Sn und Pb gleichen darin die Metalle Mg, Li, Na und K einander, daß sie sämtlich mit jenen Metallen Verbindungen bilden, aber betreffs der Formeln der Verbindungen oder der Anzahl der Verbindungen steht das Lithium deutlich dem Magnesium näher als dem Natrium und Kalium, auch im Typus des Zustandsdiagrammes kommt diese Stellung zur Geltung, und zwar besonders betreffs der Cadmium-Magnesium- und Cadmium-Lithiumdiagramme. Vor allem ist aber bemerkenswert, daß Li und Mg eine Reihe von Mischkristallen mit einer nur kleinen Lücke zu bilden scheinen. Diese Mischbarkeit im kristallisierten Zustande kommt bei Metallen mit relativ niedrigem Schmelzpunkte nur selten vor.

Das periodische System gibt die Anordnung:

Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si
K	Ca	Sc	Ti
Rb	Sr	Y	Zr
Cs	Ba	La	

Will man dem Verhalten dieser Elemente untereinander und zu anderen Elementen besser Rechnung tragen, so hätte man vor allem die Elemente einer natürlichen Gruppe in engerem Sinne von den entsprechenden Elementen der beiden kleinen Perioden zu trennen, und die Elemente der ersten kleinen Periode um mindestens einen halben Schritt nach rechts zu verschieben, wodurch die größere Ähnlichkeit des Lithiums mit dem Magnesium, die des Berylliums mit Aluminium und die des Bors mit Silicium zum Ausdruck gebracht würde. Man könnte also schreiben:

	Li	Be	B	}	Elemente der beiden ersten kleinen Perioden.
Na	Mg	Al	Si		
K	Ca	Sc	Ti	}	Natürliche Gruppen in engerem Sinne.
Rb	Sr	Y	Zr		
Cs	Ba	La			

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1910.

## Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. II.

### Verwitterbarkeit schwerer Glasarten.<sup>1</sup>

Von

F. MYLIUS.

(Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

Mit 3 Figuren im Text.

Unter der Bezeichnung: „Verwitterung“ werden bei dem Glase folgende Einzelercheinungen beobachtet.

1. Verwitterungsbeschläge:

- a) tropfenförmig
  - b) kristallisiert
  - c) organisiert: Der „Tropenbeschlag“, eine Algenwucherung.
- } Tau und Salzbeschlag;

2. Korrosion. Rauwerden der Oberfläche durch ungleichmäßiges Auslaugen.

3. Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases.

4. Austritt von Wasser aus dem Glase mit den Entglasungserscheinungen:

- a) Abblättern des Glases, Bildung von Rissen und Schuppen;
- b) Schaumbildung durch Absonderung von Gasblasen bei starkem Erwärmen;
- c) Absonderung fester Teile bei dem Erwärmen; eigentliche Entglasung.

Diesen Verwitterungserscheinungen schließt sich als eine fünfte Störung der Haltbarkeit manchen Glases die „Fleckenempfindlichkeit“ an, welche ihre besonderen Ursachen hat und eine besondere Besprechung erfordert.

Die Erscheinungen 1—4 sind dagegen gemeinsam auf die Wirkung der Luftbestandteile, und insbesondere des Wassers, zurückzuführen. Von diesen Erscheinungen der Verwitterung ist die Bildung der Verwitterungsbeschläge am leichtesten erkennbar; und

<sup>1</sup> Vgl. *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 233.

da man hier sowohl die Korrosion als das Eindringen des Wassers als unerhebliche Begleiterscheinungen auffassen kann, so wird die Veränderlichkeit des Glases an der Luft oder seine Verwitterbarkeit durch die Bestimmung der in der Zeiteinheit auftretenden Salzbeschläge für die Praxis genügend gekennzeichnet.

Nach der grundlegenden Untersuchung von WARBURG und IHMORI<sup>1</sup> beruht die Hygroskopizität des Glases auf seiner hydrolytischen Zersetzung unter Bildung von Alkali, welches als die Ursache für die temporäre Wasserhaut des Glases zu betrachten ist. Diese bildet aber die Grundlage für den späteren Verwitterungsbeschlag, an dessen Bildung die Kohlensäure der Luft einen wesentlichen Anteil nimmt.

Im Sinne dieser Auffassung liegt sowohl die alkalimetrische Verfolgung der Verwitterungserscheinungen, als die Tatsache, daß die Verwitterungsbeschläge zum weitaus größten Teil aus Kalium- und Natriumkarbonat bestehen.

### I. Das Glasmaterial.

Fast alle technisch verwendeten Glasarten gehören zu den Alkali-Doppelsilikaten. Man kann bei ihrer chemischen Beurteilung also das alkalimetrische Prinzip nutzbar machen. Basenfreie Gläser, z. B. geschmolzene Borsäure o. dgl., welche ebenfalls leicht verwitterbar sein können, kommen hier ebensowenig in Betracht wie Phosphatgläser, Fluoridgläser und andere weniger gebräuchliche Glasarten.

Wenn man von den Nebenbestandteilen wie Eisen, Mangan, Arsen, Schwefel, den Farbstoffen usw. absieht, so enthalten die für den häuslichen Gebrauch, sowie für die chemische, mechanische, thermische, optische und elektrische Technik erzeugten Glasarten folgende Bestandteile, welche je nach ihren Mengenverhältnissen das Glasmaterial unendlich variabel machen:<sup>2</sup>

Kieselsäure	Kalk	Zinkoxyd	Kali
Borsäure	Baryt	Bleioxyd	Natron
Tonerde	Magnesia	Antimonoxyd	

Zur bequemen chemischen Unterscheidung der Glasarten nach ihrer Zusammensetzung habe ich in Gemeinschaft mit E. GROSCHUFF<sup>3</sup> die folgenden mikrochemischen Proben vorgeschlagen, welche

<sup>1</sup> WARBURG und IHMORI, *Wied. Ann.* 27 (1885), 481.

<sup>2</sup> Vgl. im übrigen E. ZSCHIMMER, *Die Glasindustrie in Jena* (Jena 1909).

<sup>3</sup> MYLIUS und GROSCHUFF, *D. Mechan. Ztg.* 1910, 41—45.

man in Anwendung bringen kann, ohne die einzelnen Glasobjekte zerstören zu müssen. Man erfährt dabei qualitativ nur die Hauptbestandteile, welche, namhaft gemacht, die chemische Klasse des Glases ergeben.

#### Mikrochemische Proben.

1. Das Glas wird in einem Umkreis von einigen Quadratmillimetern mit einer Feile rauh gekratzt. Diese Stelle benetzt man mit einem Tropfen ätherischer Jodeosinlösung und wäscht sie darauf mit einem Tropfen Äther.

Rotfärbung zeigt **basenhaltiges Glas** an im Gegensatz zu Quarzglas, welches farblos bleibt.

2. Ein Tropfen 10%iger Fluorwasserstoffsäure wird auf das Glas gebracht.

Sofortige Trübung ergibt Glas, welches **reich an erdigen oder schweren Oxyden** ist (Calcium, Barium, Blei, Zink usw.) im Gegensatz zu metallarmen Gläsern, welche keine Trübung zeigen.

3. Mit dem Reaktionsprodukt von 2. benetzt man das Ende eines Platindrahtes und bringt ihn vorsichtig in die Bunsenflamme.

Ein flüchtiges grünes Aufleuchten zeigt mit Sicherheit **Borsäure** an.

**Natrium** gibt sich bei dem Glühen durch die Gelbfärbung zu erkennen.

Größere Mengen **Kalium** erkennt man zugleich mittels eines vor das Auge gehaltenen blauen Kobaltglases an der Violettfärbung, besser aber mit Hilfe eines Taschenspektroskopes an der charakteristischen Linie in Rot.

4. Zu dem Reaktionsprodukt von 2. wird ein Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gefügt.

Schwarzfärbung zeigt **Blei** an (Flintglas), im Gegensatz zu bleifreien Gläsern, welche keine Färbung annehmen. **Antimon** gibt sich dagegen durch einen gelbroten Niederschlag kund. Die weitere Orientierung über die metallischen Bestandteile des Glases wird in Gefäßen vorgenommen.

Zu diesem Zweck wiederholt man die Reaktion 2., indem man ihr zur Entwicklung 5 Minuten Zeit läßt.

Das Reaktionsprodukt wird mit 3 ccm Wasser in einen Porzellan- oder Platintiegel gespült und darin mit so viel (ca. 0.1 g) Natriumbikarbonat vermischt, daß nach dem Aufbrausen ein kleiner Überschufs vorhanden ist. Nunmehr wird (etwa 2 Minuten) gekocht, bis sich ein Koagulum abscheidet. Die Vollständigkeit der Umsetzung

erkennt man daran, daß ein Tropfen der abgegossenen alkalischen Flüssigkeit Methylenblaulösung nicht fällt; geschieht dies dennoch, so ist das Kochen fortzusetzen.

Nach dem Absetzen dekantiert man, wäscht den Niederschlag durch Abgießen dreimal mit je 3—5 ccm Wasser aus und verdampft ihn in dem Tiegel mit 10 Tropfen verdünnter Salzsäure bei 100° zur Trockne. Der kleine Rückstand wird mit 3 ccm Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen verdünnter Salzsäure behandelt. In dem unlöslichen Rückstand erkennt man die Kieselsäure des Glases, welche man abfiltriert.

Die filtrierte Chloridlösung wird, wenn nötig, durch Schwefelwasserstoff vom Blei (oder Antimon) befreit und dient nunmehr zu folgenden weiteren Versuchen.<sup>1</sup>

5. Die Lösung versetzt man im Reagierrohr mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und erwärmt zum Sieden. Ein schwerer weißer Niederschlag zeigt **Barium** an.

6. Die, wenn nötig, filtrierte Lösung von 5. wird mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Ein weißer schleimiger Niederschlag zeigt **Zink** an. Erscheint der Niederschlag bläulich, so ist eine Spur **Eisen** anwesend.

7. Die nötigenfalls wiederholt filtrierte Lösung<sup>2</sup> von 6. wird mit 3 Tropfen Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt. Ein weißer flockiger Niederschlag ergibt **Aluminium**.

8. Die nötigenfalls filtrierte Lösung von 7. wird mit 1 Tropfen Oxalsäurelösung langsam erwärmt. Nach 2 Minuten ist das **Calcium** an der Entstehung einer weißen Trübung erkennbar.

9. In der, wenn nötig, filtrierten Lösung von 8. würde nach Zusatz von 2 Tropfen Natriumphosphatlösung die langsame Entstehung eines körnigen Niederschlages auf **Magnesium** hinweisen.

Nach dieser einfachen analytischen Orientierung ist man leicht

<sup>1</sup> Wenn Blei und Barium von vornherein ausgeschlossen sind, kann man das Reaktionsprodukt 2. durch Eindampfen mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Platintiegel und darauf folgendes Glühen, von der Kieselsäure befreien und erhält dann einen Rückstand, welcher sich in verdünnter Salzsäure auflöst. Mit dieser Lösung lassen sich ebenfalls die Reaktionen 5—9 zur Ausführung bringen.

<sup>2</sup> Die Klärung der zinkhaltigen Mischung wird wesentlich erleichtert durch Hinzufügen einiger Tropfen sehr verdünnter Silbernitratlösung; der Niederschlag nimmt dadurch eine flockige Beschaffenheit an und läßt sich leicht abfiltrieren.

imstande, das vorliegende Glas mit der richtigen Klassenbezeichnung zu versehen; die gestellte Aufgabe ist damit erfüllt.

Je nach der Zusammensetzung wird man die Gläser entweder zu den leichten oder zu den schweren rechnen. Die letzteren unterscheiden sich von den ersteren durch einen größeren Gehalt an schweren metallischen oder erdigen Oxyden (von Barium, Blei oder Zink), ohne daß es notwendig erscheint, eine bestimmte Grenze festzusetzen.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> wurde gezeigt, wie man, bei Verwendung frischer Bruchflächen der Gläser, durch Berührung mit feuchter ätherischer Eosinlösung, kolorimetrisch zu Zahlenwerten gelangen kann, welche der Verwitterbarkeit entsprechen. Doch bezogen sich die Ergebnisse nur auf die leichten Glasarten, welche dem Gebiet der Hohlgläser, Tafelgläser und optischen Krongläser angehören. Diese enthielten, wenigstens in älterer Zeit, von erdigen Oxyden wesentlich nur Kalk und Tonerde.

In der gegenwärtigen ergänzenden Mitteilung soll darüber berichtet werden, ob oder inwieweit das gleiche Verfahren auch Anwendung finden kann zur Beurteilung der Verwitterbarkeit der schweren Silikatgläser, wie sie in der Optik als bleihaltige Flintgläser, Zink- oder Bariumsilikate resp. Borosilikate so vielfach gebraucht werden.

## II. Glas und Jodeosin.

Da als Reagens eine mit Wasser gesättigte ätherische Lösung des Jodeosins ( $C_{20}H_8J_4O_5$ ) gebraucht wird (0.5 g im Liter), das Glas aber aus einer Mischung wasserfreier Oxyde besteht, so ist es von Interesse, die Wirkung dieser Oxyde im einzelnen zu beobachten.

Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Baryt, Zinkoxyd und Bleioxyd, für sich mit der Lösung übergossen, üben eine stark absorbierende Wirkung auf den Farbstoff aus, welcher sich mit ihnen zu normalen Salzen vom Typus  $R''$  ( $C_{20}H_6J_4O_5$ ) verbindet. Im reinen Zustande erhält man die Salze leicht aus dem kristallisierten jodeosinsaurem Natrium<sup>2</sup> durch doppelte Umsetzung mit den Metallsalzen, z. B. mit

<sup>1</sup> F. MYLIUS, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 233—260.

<sup>2</sup> Vgl. MYLIUS-FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 1482. Für die unentgeltliche Überlassung von 250 g jodeosinsauren Natriums im Zustand der Reinheit ist die Reichsanstalt der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zu Dank verpflichtet.

den Chloriden. Leicht löslich sind die Salze von Kalium, Natrium, Magnesium, schwer löslich diejenigen von Calcium, Barium, Zink. Das ebenfalls schwer lösliche Bleisalz wird zum Unterschiede von den übrigen Salzen gewöhnlich nicht kristallisiert, sondern in amorpher, flockiger Beschaffenheit erhalten.

Mit unzureichenden Mengen der Eosinlösung liefern Bleioxyd und Zinkoxyd ebenso wie Magnesia durch Absorption rotgefärbte Präparate, welche sich durch Wasser schwer vom Farbstoff befreien lassen und denselben augenscheinlich in der Form „basischer Verbindungen“ enthalten. Mithin zeigt die Jodeosinsäure hinsichtlich ihrer Salzbildung einige Ähnlichkeit mit der Kohlensäure, welche an den Verwitterungsvorgängen beteiligt ist.

Auch das Aluminiumoxyd wird durch Schütteln mit ätherischer Eosinlösung rosenrot gefärbt, ohne daß jedoch die Lösung an Farbstoff erschöpft wird; die Absorptionsfähigkeit ist also gering; dennoch ist es nicht möglich, dem rot gefärbten Präparat durch Waschen mit Äther den Farbstoff ganz zu entziehen. Eine Lösung von Aluminiumchlorid in Wasser wird durch eosinsaures Natrium gefällt, indem eine lockere salzartige Verbindung zur Abscheidung gelangt. Bei dem Schütteln mit Äther geht das Eosin aus dem Niederschlag wieder in Lösung, während die Tonerde, noch etwas gefärbt, zurückbleibt. Wird in verdünnter Lösung von Aluminiumchlorid durch allmählichen Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag erzeugt, so wird derselbe durch ätherische Eosinlösung zu Anfang nicht gefärbt. Sobald aber alle Säure durch das Ammoniak neutralisiert wird, nimmt der Niederschlag eine schwache Rotfärbung an.

Die Tonerde absorbiert demnach als schwache Base aus den ätherischen Lösungen ein wenig Eosin, jedoch nicht so viel, daß es zur Bildung normaler Salze kommt. Diese werden vielmehr, falls sie bestehen, durch Äther in ihre Bestandteile zerlegt, wobei auf beiden Seiten Gleichgewichtszustände entstehen.

Ebenso wie die Tonerde wird auch die Kieselsäure in ihrer käuflichen Beschaffenheit durch ätherische Eosinlösung rötlich gefärbt. Dies ist jedoch auf eine Verunreinigung mit basischen Bestandteilen zurückzuführen. Zur nachträglichen Reinigung wurden die pulverförmigen Kieselsäurepräparate zunächst mit schwach salzsaurem Wasser behandelt, dann der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Bei 5 Minuten langem Schütteln mit ätherischer Eosinlösung blieben die Präparate nunmehr vollkommen weiß; eine Absorption des Farb-

stoffes war weder an dem Kieselsäurehydrat  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  noch an dem Anhydrid wahrzunehmen. Eine Lösung von Siliciumchlorid in Wasser<sup>1</sup> gibt mit eosinsaurem Natrium eine rote wesentlich aus Eosin bestehende Fällung, welche in Äther leicht löslich ist, während die Kieselsäure grösstenteils in der wässerigen Schicht in Lösung bleibt.

Reine Borsäure, sowohl in der kristallisierten hydratischen Form  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , wie als Anhydrid, verhielt sich wie die Kieselsäure; eine Absorption des Eosins aus ätherischer Lösung fand nicht statt.

Die angeführten Tatsachen bestätigen die bisherige Annahme, daß die Absorption des Jodeosins aus seiner ätherischen Lösung durch das Glas einem chemischen Vorgange entspricht, an welchem ausschliesslich die basischen Bestandteile beteiligt sind. Sie lassen ferner vermuten, daß die Absorptionsschicht nicht bei allen Glasarten aus „Normalem Alkalisalz“ besteht, und die Frage liegt nahe, wieweit auch die erdigen und metallischen Oxyde an der Bildung der gefärbten Schicht teilnehmen. Für die Flintgläser, bei welchen eine Teilnahme des Bleioxyds an der Reaktion wahrscheinlich ist, muß die Frage besonders eingehend geprüft werden. Zur Orientierung mögen die folgenden Beobachtungen dienen, welche an verschiedenen Glasarten im kompakten oder gepulverten Zustande die Bildung des eosinsauren Bleis verfolgen sollten.

1. Alkalifreies Bleisilikatglas, welches bekanntlich gegen die Wirkung wässriger Säure sehr empfindlich ist, wird von der ätherischen Eosinlösung bei  $18^\circ$  nur sehr langsam angegriffen. Der Versuch mit einem dunkelgelben schwersten Flintglase (Nr. 231 von Schott u. Gen. —  $79\%$   $\text{PbO}$ ,  $21\%$   $\text{SiO}_2$  — ergab auf frischer Bruchfläche bei der Minutenprobe einen nicht direkt erkennbaren Beschlag von 2.6 mg Jodeosin pro Quadratmeter. Dieser Wert wurde jedoch bei einer Eintauchdauer von 24 Stunden auf 75 mg erhöht und war dann als goldig glänzender, in Wasser fast unlöslicher Überzug als „Eosinsaures Blei“ leicht kenntlich. Während 1 Minute beträgt die Absorption bei dem Bleisilikat demnach nicht mehr als bei den besten Arten von Kronglas, welche 1—3 mg Jodeosin aufnehmen.

2. 10 g gepulvertes alkalihaltiges Flintglas (Nr. 102 aus Jena  $50\%$  Bleioxyd,  $7\%$  Kali und  $43\%$  Kieselsäure) absorbierte aus 100 ccm der ätherischen Lösung 3 cg Jodeosin. Von Äther befreit

<sup>1</sup> Vgl. MYLIUS-GROSCHUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 119.

wurde das rote Pulver mit 150 g Wasser ausgezogen. Es hinterblieb ein roter Glasrückstand, welcher wenigstens ebensoviel Farbstoff als Bleisalz enthielt, wie das rote Filtrat als Alkalisalz. Verdünnte Natronlauge brachte den Farbstoff leicht in Lösung.

3. Als der gleiche Versuch mit dem bleiärmeren und alkali-reicheren Flintglase (Nr. 276 — 35.8% PbO — 8% K<sub>2</sub>O — 3% Na<sub>2</sub>O — 52% SiO<sub>2</sub> — 1.5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) angestellt wurde, ergab es sich, daß das durch Eosin rotgefärbte Glaspulver den Farbstoff leicht und vollständig an das Waschwasser abgab; das eosinsaure Blei war also mit in die Lösung gegangen.

4. Setzt man die Flintgläser nicht im gepulverten, sondern im kompakten Zustande 1 Minute lang der ätherischen Eosinlösung aus, so werden deutliche Farbschichten mit gelbgrünem Reflex erzeugt, welche sich schwer in reinem, leicht aber in alkalischem Wasser (0.1 g Soda im Liter) auflösen.

Der leicht lösliche Teil der Farbschicht besteht aus den Alkalisalzen, der schwer lösliche aus dem Bleisalz des Eosins; eine scharfe Trennung ist jedoch auf diesem Wege nicht durchführbar.

Die Flintgläser gelten im ganzen für schwer verwitterbar; in ätherischer Eosinlösung bekleiden sie sich aber leicht mit einer schwer löslichen roten Schicht, welche stetig und schnell an Dicke zunimmt. Sie unterscheiden sich darin erheblich von den leichten Glasarten, deren bessere Typen bei Berührung mit der Eosinlösung schon nach 1 Minute in einen fast passiven Zustand übergehen.

Den Flintgläsern aber sind die barium- und zinkhaltigen Glasarten insofern ähnlich, als auch bei ihnen die Oxyde der zweiwertigen Metalle an der Eosinreaktion mitwirken; auch hier wird ein mit der Zeitdauer fortschreitende Absorption des Farbstoffes beobachtet, wie die folgenden Beispiele zeigen.

mg Jodeosin auf 1 qm Oberfläche.

Glasart	Berührung mit Eosinlösung			
	1 Min.	1 Tag	2 Tage	4 Tage
Nr. 231. Schwerstes Bleisilikat	2.6	75		
Nr. 41. Kalium-Natrium-Bleisilikat	10	15		59
Nr. 211. Kalium-Barium-Blei-Zink-Borosilikat.	12	13	69	104

Zur relativen Bestimmung der Verwitterbarkeit der leichten Silikatgläser hatte sich gemäß der früheren Mitteilung eine mehr

und mehr andauernde Berührung mit der ätherischen Eosinlösung als zulässig erwiesen, insofern man in dieser Behandlung einen der natürlichen Verwitterung analogen Vorgang sehen durfte.

Bei den schweren Glasarten führt dieser Weg zwar in gleicher Weise zu konstanten Versuchsergebnissen, aber die Analogie mit der natürlichen Verwitterung geht hier verloren, denn in den Verwitterungsbeschlägen fehlen die schweren Metalloxyde, welche sich an der Eosinreaktion wesentlich beteiligen. Zur Erkennung der Verwitterbarkeit schwerer Glasarten würde also das erwähnte Verfahren einen falschen Weg bedeuten.

Wenn in diesem Sinne eine längere Behandlung der Gläser mit der ätherischen Eosinlösung zwecklos ist, so gilt dies nicht für die in 1 Minute auszuführende Reaktion, welche den Zustand des Glases an einer frischen Bruchfläche alkalimetrisch kennzeichnet. Auch hier beschränkt sich die Reaktion nicht auf die Teilnahme der Alkalien; da aber zur Fällung des Farbstoffes ausschließlich alkalisch „reagierende Basen“ mitgewirkt haben, so darf die niedergeschlagene Eosinmenge summarisch als ein stöchiometrisches Maß der reagierenden Basen betrachtet werden, welches der „natürlichen Alkalität“ des Glases entspricht, ohne daß ein Rückschluß auf die einzelnen Reaktionselemente nötig oder durchführbar erscheint. Die Eosin-Minutenprobe an frischen Bruchflächen ist also sehr geeignet, das ursprüngliche Reaktionsvermögen der verschiedenen Glasarten zahlenmäßig festzustellen. Eine Änderung dieser Zahlenwerte, bestimmt an älteren Bruchflächen, wäre das Zeichen eines auf das Glas ausgeübten chemischen Einflusses, z. B. einer vorangegangenen Verwitterung.

Dieser Forderung gemäß hat es sich gezeigt, daß die gleiche Eosin-Minutenprobe zweitens auch geeignet ist, absichtlich herbeigeführte Veränderungen der Alkalität an den Bruchflächen kenntlich zu machen. Dies gestattet, den direkten Weg zur Bestimmung der Verwitterbarkeit zu beschreiten.

### III. Verwitterung.

Für eine absichtliche Verwitterung frisch gebrochenen Glases erscheint als Agens mit Wasser gesättigte Luft bei 18° zweckmäßig. Als Gefäße zur Aufnahme der Glasstücke für die Verwitterung dienen einfache Präparatenzylinder mit eingeschliffenem Glasstöpsel (Fig. 1), welche am Boden mit einer dünnen Schicht destillierten Wassers bedeckt und im übrigen mit Luft gefüllt sind.

Bei der Geringfügigkeit der zu messenden Alkalimengen (0.00001 bis 0.01 mg Natron an 1 qcm Bruchfläche) ist ein hoher Grad der Reinheit von Wasser und Luft Bedingung; die saure Luft eines chemischen Laboratoriums ist unzulässig.

Die Luft in einer bewohnten Stadt kann als genügend neutral gelten. Im Arbeitsraum ist für gute Ventilation zu sorgen. Als Regel ist zu beachten, daß die Gefäße niemals größer gewählt werden, als zur Aufnahme der Glasstücke nötig erscheint, weil eine große Menge Luft selbst bei kleiner Abweichung von der Neutralität Fehler herbeiführen kann. Die Glasstücke werden auf eine erhöhte Glasscheibe hochkantig gestellt, so daß die zu prüfenden Bruchflächen horizontal nach oben liegen; bei hygroskopischen Glasarten wird auf diese Weise am besten ein Herabfließen der wässrigen Lösung vermieden.

In einem Gefäß von 100 ccm Inhalt kann man leicht 4—6 Stücken Glas mit Bruchflächen von je 2—3 qcm unterbringen. Ein Mangel an Kohlensäure kann dabei niemals eintreten, denn die vorhandene Menge würde bei wochenlanger Dauer hinreichen, die hydrolytisch an 1 qm Glas abgespaltenen Alkalien in Karbonate überzuführen.

Als Thermostat dient zweckmäßig ein mit Deckel versehener großer Zylinder aus Kupferblech, welcher in einer gegen die Wärme gut isolierten, mit Wasser gefüllten Tonne untergebracht ist. Da eine geringe Schwankung um die Temperatur von  $18.0^{\circ}$  keine Störungen verursacht, so genügt bei dieser Einrichtung eine tägliche Kontrolle der Temperatur durch Nachfüllen von kaltem oder warmem Wasser, ohne daß man einer automatischen Regulierung bedarf. Starke einseitige Abweichungen sind zu vermeiden, da der Temperaturkoeffizient der Wirkung von Wasser auf Glas nach KOHL-RAUSCH bis zu 10% des Wertes betragen kann.

Die Handhabung der Eosinreaktion an den verwitterten Glasstücken wird genau so vorgenommen wie es früher für die frischen Bruchstücke beschrieben ist; vor dem Eintauchen in die ätherische Lösung läßt man die aus dem Gefäß genommenen Glasstücke einige Sekunden an der Luft liegen, damit der Überschufs des aufgenommenen Wassers verdunsten kann.

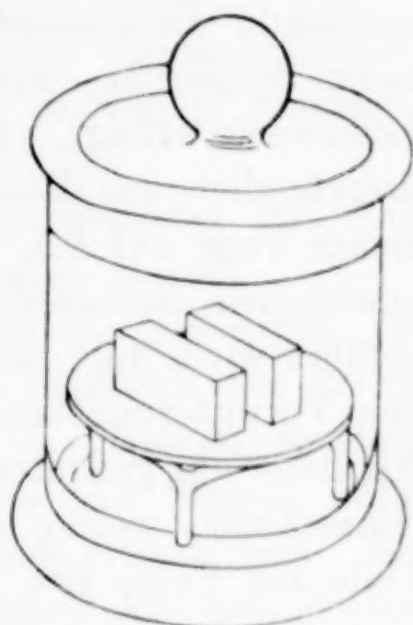


Fig. 1.

### Rückgang der Alkalität.

Bei der grossen Reaktionsfähigkeit des Glases an frischen Bruchflächen sollte man erwarten, dass die durch Eosin meßbare natürliche Alkalität unter dem Einfluss der Verwitterung sogleich eine Steigerung erfährt, wie sie tatsächlich auch bei zahlreichen Silikatgläsern beobachtet wird.

Bei den meisten schweren Glasarten zeigt sich aber die überraschende Erscheinung, dass im ersten Stadium der Verwitterung keine Steigerung, sondern im Gegenteil eine starke Abnahme der Eosinwerte erfolgt. So ergab z. B. das Glas Nr. 846 als Alkalität ursprünglich den Eosinwert 14, welcher durch die Verwitterung an einem Tage auf 6.5, in einer Woche auf 5 herabging. Wenn die gewöhnlich beobachtete Zunahme der Alkalität darauf zurückgeführt wird, dass mehr und mehr basische Teile aus dem Glase in den Verwitterungsbeschlag übergehen, so kann die Abnahme der Alkalität nur gedeutet werden durch eine Veränderung der äussersten Glasschicht, welche die Fixierung leicht aufschliessbarer basischer Teile zur Folge hat, so dass diese vor dem Übergang in den Verwitterungsbeschlag geschützt werden.

Die Flintgläser haben sich bei früheren Versuchen gegenüber den Leichtsilikaten als schwer löslich erwiesen. MYLIUS und FOERSTER<sup>1</sup> fanden 1889, dass der wässrige Auszug der Kalk-, Zink- und Bleigläser ausser den Alkalien und der Kieselsäure auch Kalk, Zinkoxyd und Bleioxyd enthält, jedoch nur in Spuren. Die von den Bleigläsern an heisses Wasser abgegebenen Mengen Kieselsäure sind im Vergleich zu dem gelösten Alkali viel kleiner als unter ähnlichen Verhältnissen bei den Kalkgläsern. Nach FOERSTER<sup>2</sup> steht dies im Zusammenhange mit der Bildung einer von ihm beobachteten Schicht von unlöslichem, hydratisiertem Bleisilikat auf dem Glase.

Besonders bemerkenswert sind die sorgfältigen Beobachtungen von KOHLRAUSCH,<sup>3</sup> welcher sich folgendermassen ausspricht: „Von den schwersten Blei-Silikatgläsern löste sich dauernd verschwindend wenig. Da aber anfangs das Leitvermögen des aufgegossenen Wassers etwas zu steigen pflegte, um nachher wieder abzunehmen, so scheint es, dass Substanz in Lösung geht, aber bald wieder abgeschieden

<sup>1</sup> MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 1092.

<sup>2</sup> F. FOERSTER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **33** (1894), 316.

<sup>3</sup> F. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* **44** (1891), 577; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 3560.

wird, was man auch an einem fest haftenden Niederschlag an den Flaschenwänden bestätigt findet. Vielleicht spielt eine Spur Kohlensäure hier mit. Leichte Flintgläser dagegen sind auch dauernd gar nicht so wenig löslich.“

Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, daß dem von KOHLRAUSCH beobachteten Rückgang der Löslichkeit, und dem jetzt festgestellten Rückgang der Alkalität bei der Verwitterung die gleiche Ursache zugrunde liegt.

Zur Orientierung über die Löslichkeit der drei Glasbestandteile: Alkali, Kieselsäure und Bleioxyd mögen die folgenden Beobachtungen dienen:

1. Konzentrierte Lösung von Wasserglas verhärtet mit eingerührtem Bleioxyd in kurzer Zeit zu einer festen Masse.

2. Eine verdünntere Lösung von Natronwasserglas ergab bei kurzer Behandlung mit wenig suspendiertem Bleioxyd ein klares Filtrat, welches neben 20% Wasserglas 2.5% Bleioxyd enthielt. Die Lösung (welche sich bei dem Verdünnen mit Wasser nicht trübte) erstarrte innerhalb 12 Stunden zu einem trüben Gel. Bei dem Erwärmen auf 50° trat die Gerinnung nach Art von Eiweiß schon in 2 Minuten ein. Durch Waschen des Gels mit heißem Wasser erhielt man ein bleihaltiges alkalisches Filtrat und einen flockigen Rückstand von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{PbO} + 5.5 \text{ SiO}_2 + \text{aq.}$

3. 1 g geglähte Kieselsäure und 1 g Bleioxyd blieben einen Tag in Berührung mit 10 ccm einer 5%igen Natronlauge. Über einem verhärteten Bodensatze befand sich eine klare, dünnflüssige Lösung, welche neben Alkali Bleioxyd und Kieselsäure enthielt. Bei dem Erwärmen auf 50° erstarrte sie in 2 Minuten wie Eiweiß.

4. Wird eine geglähte Mischung von Natronwasserglas und Bleioxyd in Wasser gelegt, so umkleidet sie sich in kurzer Zeit mit einer gelatinösen Schicht von bleihaltiger Kieselsäure, während Alkali in Lösung geht.

5. Wurde zu einer gesättigten Lösung von Bleioxyd in 10%iger Natronlauge ein wenig Wasserglaslösung getropft, so blieb die Mischung auch bei dem Erwärmen klar. Bei starkem Verdünnen mit Wasser trübte sie sich, und schied bei dem Erwärmen einen flockigen Niederschlag ab, welcher bei 100° getrocknet der Zusammensetzung  $\text{PbO} + 0.8 \text{ SiO}_2 + 0.03 \text{ Na}_2\text{O} + 1.5 \text{ H}_2\text{O}$  entsprach.

6. Bei dem Unterlassen der Filtration wurde die trübe Mischung von 5. durch absichtliches Verdampfen von Wasser wieder klar.

7. Eine konzentrierte Lösung von Natriummetasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) liefert mit Bleioxyd eine bleihaltige Lösung, welche erwärmt werden kann, ohne zu gelatinieren, aber auf Zusatz von Wasser basisches Bleisilikat ausscheidet.

8. Kaliwasserglas gibt im wesentlichen die gleichen Erscheinungen wie Natronwasserglas.

9. Kieselsäure in einer bleihaltigen Lösung von Wasserglas suspendiert, absorbiert Bleioxyd aus der Lösung so vollständig, daß diese mit Schwefelwasserstoff farblos bleibt.

10. Kohlensäure in verdünnte bleihaltige Wasserglaslösung geleitet, bringt diese langsam zum Gerinnen. Die Abscheidung besteht aus Bleisilikat und Kieselsäure; der wässrige Auszug ist (fast) frei von Blei und enthält Alkalikarbonat.

Aus den vorstehenden Beobachtungen geht hervor, daß wässrige Lösungen herstellbar sind, welche Alkali, Kieselsäure und Bleioxyd gemeinsam enthalten. Diese Lösungen geben aber, je nach ihrer Zusammensetzung, zu verschiedenen Fällungen Veranlassung.

Basisches Bleisilikat wird aus kieselsäurearmen Lösungen gefällt durch Verdünnen mit Wasser. Saures Bleisilikat kann (als Absorptionsverbindung) aus kieselsäurereichen Lösungen freiwillig, bei geringer Geschwindigkeit zur Abscheidung gelangen. In beiden Fällen geht das Alkali in die Mutterlauge. Durch die Kohlensäure wird diese Zersetzung beschleunigt. Nach dieser Orientierung wird man die Einwirkung des Wassers auf Flintglas deuten können:

1. Das Wasser wirkt sogleich zersetzend ein, indem an der Berührungszone eine Lösung *a* und ein Rückstand *b* erzeugt wird.

2. Die Lösung *a* enthält alle Bestandteile des Glases. War das Glas kurze Zeit der feuchten Luft oder dem feuchten Äther ausgesetzt, so ist die in der „Wasserhaut“ vorliegende Lösung konzentriert und beständig. Das Bleioxyd derselben kann sich ebenso wie das Alkali leicht mit dem Eosin verbinden, während die Kieselsäure indifferent ist. Die so vollzogene Reaktion ergibt die natürliche Alkalität des Glases.

3. In der konzentrierten Lösung *a* wird man komplexe Alkaliverbindungen salzartigen Charakters anzunehmen haben. Das Alkali ist darin sowohl mit Bleioxyd als mit Kieselsäure gesättigt, denn diese Stoffe enthält das Flintglas im Überschuss. Die Verhältnisse liegen daher ähnlich wie im Wasserglase, welches in Lösung beträchtliche Menge Bleioxyd aufzunehmen vermag.

4. Eine weitere Zufuhr von Wasser bewirkt hydrolytische Zersetzung, schwächt den lösenden Einfluß des Alkalis und gibt der Lösung einen kolloidalen Charakter. Die sauren Bestandteile werden sich also von den alkalischen langsam trennen. Die Koagulation der Kieselsäure wird erleichtert durch das anwesende Bleioxyd, welches sich damit zu einer plastischen Absorptionsverbindung vereinigt.

Es ist wahrscheinlich, daß dieselbe stets auch eine kleine Menge Alkali enthält. Der Niederschlag läßt sich daher auch als eine Schicht wasserhaltigen Glases betrachten.

Nach der hier angedeuteten Vorstellung geht also der Angriff des Flintglases durch Wasser stufenweise vor sich, indem zunächst eine konzentrierte Glaslösung gebildet, und diese dann hydrolytisch bei der Verdünnung unter Ablagerung einer festen Silikatschicht in eine Alkalilösung übergeführt wird. Bei der Verwitterung geht diese Reaktion in der an Dicke zunehmenden wässerigen Schicht vor sich, und die Kohlensäure vollendet den Spaltprozeß, indem sie sich mit dem Alkali verbindet. Bei den Versuchen von KOHLRAUSCH modifiziert die Menge des Lösungswassers die Erscheinungen, der Niederschlag wird in flockiger Beschaffenheit abgelagert; die Anwesenheit der Kohlensäure blieb zweifelhaft, würde aber die Abscheidung nur vervollständigt haben.

Wollte man das Flintglas als eine Doppelverbindung von Bleisilikat und Alkalisilikat betrachten, so könnte man bei der Reaktion die vorübergehende Rolle des Bleioxyds außer Betracht lassen, und sich, wie gewöhnlich, mit der Annahme einer hydrolytischen Zersetzung des Alkalisilikats begnügen, wobei die Kieselsäure größtenteils im Rückstande verbleibt,  $K_2O \cdot (SiO_2)_n + 2H_2O = 2KHO + H_2(SiO_2)_n O$ .

Der hydrolytische Einfluß des Wassers führt also in jedem Fall dahin, die äußerste Glasschicht trotz der Aufnahme von Wasser schwer aufschließbar zu machen, indem das Bleioxyd 1. von dem benachbarten Alkali befreit und 2. mit einer Schicht von Kieselsäure bedeckt wird.

An den verwitterten Glasstücken findet die ätherische Eosinlösung nur das gelöste Alkalikarbonat des Verwitterungsbeschlages zur Reaktion vor, während das Bleioxyd oder Bleisilikat durch eine Hülle von Kieselsäure vor dem Angriff geschützt ist.

Nach der vorstehenden Erklärung bedarf es für den Rückgang der Alkalität des Zusammenwirkens von Bleioxyd und Alkali in dem Glase, während das Fehlen des einen Bestandteiles die Erscheinung verhindert. Die folgende Zusammenstellung läßt erkennen, daß es

bei einem mäßig hohen Bleigehalt des Glases ein Optimum für den erwähnten Rückgang gibt, während derselbe mit abnehmendem Bleigehalt aber zunehmendem Gehalt an Alkali und Kieselsäure prozentisch immer schwächer wird.

Glas	Zusammensetzung in %			Rückgang der Alkalität in %
	PbO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	saurer Rest	
<i>a</i>	79	—	21	—
<i>g</i>	61	4	35	69
<i>s</i>	42	9	49	60
<i>x</i>	34	13	53	29
<i>v</i>	24	13	63	10

Einen noch stärkeren Rückgang wie die Bleisilikatgläser zeigen die barythaltigen Glasarten. Hier bedingt ein Gehalt an 20% Baryt einen Rückgang von über 50% des ursprünglichen Eosinwertes. Auch hier beruht der Rückgang auf einer nachträglichen Verkieselung des Glases. Die Erscheinungen, welche in Wasserglaslösung mit Barytwasser hervorgerufen werden, sind ganz ähnlich denen, welche man mit Bleioxyd erhält, nur daß die hydrolytische Fällung des basischen Silikats hier ausbleibt. Die Bildung der sauren Absorptionsverbindungen aus Kieselsäure und Baryt, welche hier als kolloidale Spaltungsprodukte in Betracht kommen, ist schon von VAN BEMMELEN<sup>1</sup> studiert worden.

Ebenso wirkt ein Gehalt des Glases an Zinkoxyd im Sinne des Rückganges der Alkalität, jedoch verhältnismäßig schwach. Quantitativ sind diese Verhältnisse schwierig zu ermitteln, da die meisten schweren Glasarten Baryt und Zinkoxyd gemeinsam, und häufig daneben auch noch Bleioxyd enthalten.

Über die kalkhaltigen Gläser, an welchen der Rückgang seltener beobachtet wird, liegen noch wenig Erfahrungen vor. Man wird die Auffassung haben dürfen, daß auch hier die Zersetzung durch das Wasser stufenweise vor sich geht, daß aber diese Stufen im Gegensatze zu den schweren Gläsern schnell durchlaufen werden. Die wissenschaftliche Verfolgung des Gegenstandes muß im einzelnen späteren Untersuchungen überlassen bleiben. Hier sei allgemein bemerkt, daß die vorstehenden Beobachtungen im engen Zusammenhange stehen mit der oft beobachteten Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases,<sup>2</sup> mit dem Erhärten feuchten Glaspulvers, den

<sup>1</sup> V. BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 393.

<sup>2</sup> Vgl. O. SCHOTT, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **9** (1889), 86.

Quellungserscheinungen usw. Alle diese Erscheinungen werden verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß immer an der Berührungszone zwischen Glas und Wasser die Bildung einer hochkonzentrierten gesättigten Salzlösung möglich ist, deren hydrolytische Zersetzung unter der Mitwirkung der Kohlensäure zu allerhand gelartigen Niederschlägen Veranlassung geben kann. Ein Gehalt der Gläser an Bleioxyd, Baryt oder Zinkoxyd wird dergleichen sekundäre Reaktionen darum begünstigen, weil diese Stoffe zu den amphoteren Oxyden gehören, welche in Alkali leicht löslich sind.

#### IV. Untersuchung der Glasarten.

Die Prüfung des Verwitterungsverfahrens auf seine technische Brauchbarkeit geschah an 25 schweren Glasarten der verschiedensten Zusammensetzung, welche die Firma Schott u. Gen. zu Jena in Form von geschliffenen Platten (6—8 mm Dicke, 3 cm breit, 6 cm lang, zur Herstellung der nötigen Bruchstücke) zur Verfügung gestellt hatte. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Aus diesen Versuchsreihen geht hervor, daß die Eosinwerte der schweren Glasarten sich mit zunehmender Verwitterungsdauer in jedem Falle ändern, und, soweit sie sich dabei vermindern, bei etwa 7tägiger Verwitterung nahezu konstant werden. Solche Glasarten sind schwer verwitterbar. Glasarten aber, deren Eosinwerte während dieser Verwitterungsdauer fortgesetzt steigen, sind leicht verwitterbar. Eine 7tägige Verwitterung wird daher in der Regel ausreichend sein, die Verwitterbarkeit der Glasarten zahlenmäßig zu erkennen. Im Gegensatz zu der natürlichen Alkalität an frischen Bruchflächen soll das Ergebnis der Eosin-Minutenprobe, angestellt an Bruchflächen des Glases, nach einer 7tägigen Verwitterung als „Wetter-Alkalität“ bezeichnet werden. Mit dem vergleichbaren Ausdruck der Wetteralkalität ist der optischen Praxis aber zunächst nur wenig gedient, denn diese hat es nicht mit Bruchstücken, sondern mit geschliffenen Glasobjekten zu tun, deren Oberflächenschicht beträchtlich verändert ist. Bekanntlich erscheint die Angreifbarkeit solcher Schichten stark vermindert. Von vornherein ist aber nicht festzustellen, ob die Behandlung des Schleifens mit ihren Auslaugeprozessen auf die einzelnen Glasarten eine gleichmäßige Wirkung ausübt oder ob dieselbe so verschieden ist, daß die Reihenfolge der Verwitterbarkeit dadurch gänzlich geändert wird. In der Erkenntnis, daß die Entscheidung darüber nur auf empirischem Wege erfolgen kann, hat Herr Dr. ZSCHIMMER auf dem Jenaer

Tabelle 1.

mg Jodeosin auf 1 qm Bruchfläche.

	Glasart			Natürl. Alkalität an frisch. Bruch- fläche	Alkalität nach Verwitterung von		
	Typus Nr.	Schmelz- Nr.	Chemische Klasse		1 Tag	1 Woche Wetter- alkalität	1 Mon.
<i>a</i>		S. 231	Schwerstes Blei-Silikat	3			
<i>b</i>	722	4150	Kalium-Barium-Zink-Blei-Boro-Silikat	11	4	3.5	3.5
<i>c</i>	463	2372	"	12.5	7	4.5	3.5
<i>d</i>	527	3187	Kalium-Barium-Zink-Blei-Silikat	14	7	6	3.5
<i>e</i>	748	4534	"	19	10	5	3.5
<i>f</i>	211	4556	Kalium-Barium-Zink-Boro-Silikat	15	8	5	4
<i>g</i>	41	4113	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	15	11	5	5
<i>h</i>	578	4542	Kalium-Barium-Zink-Blei-Silikat	12	5	5	6
<i>i</i>	846	3666	"	13	6	5	5
<i>k</i>	543	3868	"	13	6	5	5
<i>l</i>	93	4237	Kalium-Blei-Silikat	20	10	6	6
<i>m</i>	546	518	Kalium-Natrium-Zink-Boro-Silikat	7	6	6	6
<i>n</i>	602	3524	Kalium-Natrium-Barium-Zink-Blei-Silikat	15	7	7	8
<i>o</i>	276	3322	Kalium-Natrium-Blei-Boro-Silikat	16	10	7	6
<i>p</i>	102	4591	Kalium-Blei-Silikat	19	12	7	6
<i>q</i>	192	3570	Kalium-Natrium-Barium-Blei-Silikat	26	12	7	6
<i>r</i>	118	4271	Kalium-Blei-Silikat	22	13	8	11
<i>s</i>	318	4369	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	20	12	8	8
<i>t</i>	227	3855	Kalium-Natrium-Barium-Zink-Boro-Silikat	12	9	9	9
<i>u</i>	378	3807	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	22	15	16	30
<i>v</i>	726	3149	"	19	18	17	20
<i>w</i>	3551	3551	Natrium-Zink-Silikat	25	21	18	12
<i>x</i>	340	4076	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	25	21	18	13
<i>y</i>	522	3633	Kalium-Barium-Blei-Silikat	26	28	27	23
<i>z</i>	60	4418	Kalium-Natrium-Barium-Zink-Boro-Silikat	16	28	28	32

Glaswerk die in der Tabelle aufgeführten schweren Glasarten in geschliffenem Zustande einer Dauerverwitterung unterworfen, ganz

so, wie dies früher bei der Untersuchung der leichten Glasarten geschehen ist.<sup>1</sup> Die 24 kleinen 1 cm breiten Glasscheibchen (*b* bis *z*) blieben in einem geschlossenen halbzyklindrischen Glastroge genau 2 Jahre lang (vom 9. November 1907 bis 9. November 1909) der Luft ausgesetzt und wurden dann untersucht. Die Verwitterung war mit bloßem Auge kaum wahrzunehmen. Wie in dem Falle der leichten Glasarten waren auch hier die Verwitterungsbeschläge als feine Tropfenbildungen mikroskopisch erkennbar und konnten bei stärkerer Vergrößerung photographisch fixiert werden. Die Glasarten wurden von Herrn ZSCHIMMER nach der Intensität ihrer Verwitterungsbeschläge in eine Reihe geordnet, deren Vergleichung mit der Eosintabelle folgendes ergab:

1. Die acht Glasarten O 41 — 211 — 227 — 546 — 578 — 602 — 748 und 846 zeigten so geringfügige Tropfenbeschläge, daß sie auf der photographischen Platte nicht sichtbar waren. Die Nummern befinden sich in der ersten Hälfte der Eosinreihe bei einem Wechsel der Werte von 3.5 bis 7; nur das Glas 227 (unter *t*) hat den Wert 9 ergeben.

2. Die Photogramme der übrigen Gläser mit den Werten 3.5 bis 7 weisen nur geringe Tüpfelbildung auf und gewähren kein Anzeichen von starker Verwitterung.

3. Dagegen zeigen die Photogramme der Glasarten *u* bis *z* deutliche Tüpfelbildung mit Ausnahme von *w* = Nr. 3551.

4. Den Anschein der stärksten Verwitterung gewährt Nr. 522, welches unter *y* an vorletzter Stelle steht, während das letzte Glas *z* bei der zweijährigen Dauerverwitterung weniger stark angegriffen scheint.

Die Verringerung der Angreifbarkeit geht bei dem Schleifprozeß demnach im allgemeinen gleichförmig vor sich, und der eingeschlagene abgekürzte Weg ergibt bei Benutzung der Bruchflächen für die Verwitterbarkeit der Glasarten die gleiche Reihenfolge, wie der lange Weg bei geschliffenen Objekten. Wie sich die wenigen Ausnahmen erklären, bleibt der späteren Erfahrung vorbehalten. Für die später zu ergänzende Beobachtung der fortschreitenden Dauerverwitterung sind die Glasobjekte der Reichsanstalt überwiesen worden.

Es bleibt noch übrig, einige Eosinwerte anzuführen, welche nicht mit frischen Bruchstücken erhalten wurden, sondern mit solchen, welche 1 Minute mit ruhendem Wasser behandelt und dann mit

<sup>1</sup> Vgl. *Z. anorg. Chem.* 55, 256.

• Tabelle 2.

Gespülte Gläser. — mg Jodeosin auf 1 qm Bruchfläche.

Glasart gespült	Alkalität zu Anfang in mg	Durch Spülen verringert um %	Alkalität nach der Verwitterung von		Durch Spülen verringert um %
			1 Tag	1 Woche	
<i>b</i>	7.2	35	2.5	2	37
<i>c</i>	3.5	70	2	2.5	44
<i>d</i>	4.1	70	3.5	3.5	41
<i>e</i>	9.7	49	4.5	3	40
<i>f</i>	6	60			
<i>g</i>	11	26			
<i>h</i>	4.1	66	2.8	2.8	44
<i>k</i>	3.6	72			
<i>l</i>	9.3	53	6.2	4.1	31
<i>m</i>	2.9	53			
<i>n</i>	5	66			
<i>o</i>	9	43			
<i>p</i>	11	73	7.8	4.1	41
<i>r</i>	12.4	44	5.9	4.1	49
<i>s</i>	11.5	42	6.2	5.3	34
<i>t</i>	3	75	4.5	4	55
<i>u</i>	8	64	11.8	16.2	—
<i>v</i>	7.7	59	10.4	17	—
<i>x</i>	9.8	60	9	12.9	—
<i>y</i>	7.7	70	13.2	20.3	24
<i>z</i>	2.6	83			

Alkohol und Äther abgspült worden waren. Eine Parallelreihe solcher Glasstücke wurde außerdem der Verwitterung in feuchter Luft ausgesetzt und abermals mit Eosin geprüft. Man wollte dabei versuchen, ob diese Behandlung irgend welche Vorteile für die Beurteilung des Glases gegenüber den nicht abgspülten Glasstücken ergäbe. Solche Vorteile haben sich nicht erkennen lassen. Indessen zeigen diese in Tabelle 2 aufgeführten Versuchsreihen doch folgendes:

1. Die durch die Eosinprobe meßbare Alkalität wird durch das vorherige Abspülen der Glasstücke mit Wasser wesentlich erniedrigt. Dies erklärt sich aus der Extraktion alkalischer Oxyde gemäß den Beobachtungen von WARBURG und IHMORI.<sup>1</sup>

2. Ebenso erscheint an den abgspülten Stücken nach erfolgter Verwitterung die Wetteralkalität erniedrigt, und zwar in nahezu

<sup>1</sup> Wied. Ann. 27, 492 u. ff.

gleichförmiger Weise, so daß die abgespülten Glasstücken wesentlich dieselbe Reihenfolge der Verwitterbarkeit zeigen, wie die frischen Bruchstücke. Diese Forderung muß erfüllt sein, wenn die Reihenfolge auf die geschliffenen Objekte übertragen werden soll.

3. Ein Rückgang der Alkalität durch die Verwitterung ist auch bei den abgespülten Glasstücken zu beobachten mit Ausnahme der letzten Glieder der Reihe, welche im Gegenteil eine starke Erhöhung der Eosinwerte ergeben.



Fig. 2.

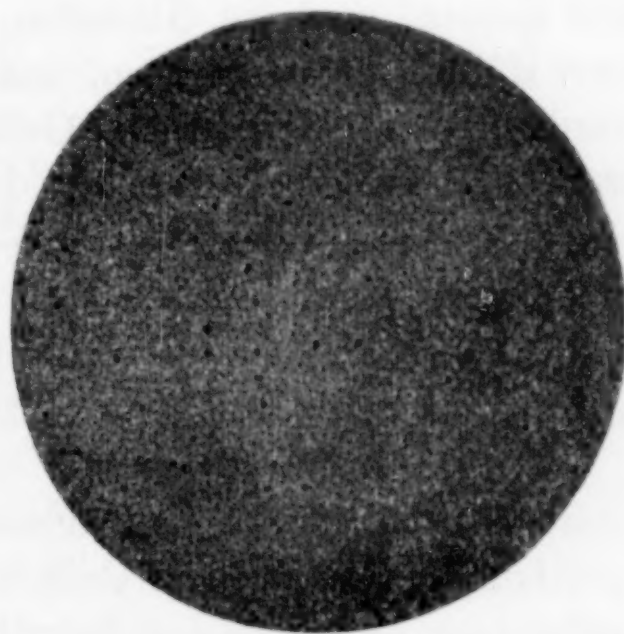


Fig. 3.

Die Abbildungen Fig. 2, Glas *b* = Nr. 0.722 und Fig. 3, Glas *y* = Nr. 0.522 stellen die äußersten Unterschiede in der Tabelle dar. Dabei ist zu bemerken, daß das Glas Fig. 2 nur 7.3 ‰, das Glas Fig. 3 aber 15 ‰ Alkali enthält.

Als Belege für die Wirkung der 2 jährigen Dauerverwitterung an schweren Glasarten mögen auch hier, wie früher bei den leichten Glasarten, einige Photogramme bei 56 facher Vergrößerung zur Abbildung gelangen (Fig. 2 und 3). Man wird daraus ersehen, wie wenig die Oberflächen verändert sind. Bei dieser großen Haltbarkeit der schweren Glasarten im geschliffenen Zustande ist es gänzlich ausgeschlossen, daß man daran Verwitterungsunterschiede nach Verlauf einer Woche bestimmen könnte. Die Benutzung der Bruchflächen zur Prüfung bietet der optischen Praxis also neben der zahlenmäßigen Unterscheidung den Vorteil einer großen Zeitersparnis.

#### V. Einfluß der Zusammensetzung.

Ein Blick auf die Tabelle läßt erkennen, daß sich die Unterschiede in der Angreifbarkeit der schweren Glasarten in sehr mäßigen Grenzen halten, insofern die Werte noch nicht um den zehnfachen

Betrag schwanken. Dies kommt daher, daß man es in der Tabelle mit ausgesuchten Glasarten von erprobter Haltbarkeit zu tun hat.

Bei der so mannigfach wechselnden Zusammensetzung der 25 untersuchten Glasarten ist es überaus schwierig, den Einfluß der einzelnen Bestandteile auf die Verwitterbarkeit richtig zu würdigen. Wollte man dies unternehmen, so müßte ein ungleich größeres Versuchsmaterial betrachtet werden. Damit man aber ein ungefähres Bild erhält von der Wirksamkeit der Bestandteile im großen und ganzen, sind die Glasarten *b* bis *z* ihrer Reihenfolge nach in zwei Hälften geteilt worden, und für jede Hälfte (also für 12 Arten) wurde der durchschnittliche Gehalt an den einzelnen Bestandteilen ermittelt. Dabei ergaben sich in Prozenten des Glases:

	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	ZnO	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. Hälfte <i>b-n</i>	1.7	8	13.4	8.9	16.4	50	1
2. Hälfte <i>o-z</i>	5.0	7	3.5	1.5	27	54	0.7

Man kann daraus entnehmen:

1. Ein zunehmender Gehalt des Glases an Alkali (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) ergibt eine Zunahme der Verwitterung.

2. Durch den Wechsel an Kieselsäure sowie an Borsäure ist die „Verwitterbarkeit“ wenig beeinflusst worden.

3. Ein größerer Gehalt an Baryt sowie an Zinkoxyd verringert die Verwitterbarkeit. Die ersten Glieder der Reihe sind reich an diesen Oxyden.

4. Zunehmender Bleigehalt liegt scheinbar im Sinne einer zunehmenden Verwitterbarkeit. Dies liegt aber daran, daß die Glasarten der ersten Hälfte neben dem Bleioxyd vielfach noch Baryt und Zinkoxyd enthalten.

Für die reinen Blei-Alkalisilikate kann aus der Tabelle die folgende Reihe entnommen werden, welche ergibt, daß ein zunehmender Bleigehalt die Haltbarkeit der Gläser fördert, während ein zunehmender Gehalt an Alkali und Kieselsäure (Wasserglas) die Verwitterbarkeit erhöht.

Nachdem die beschriebenen Versuche die Anwendbarkeit des vorliegenden einfachen Prüfungsverfahrens für die besten optischen Gläser dargetan haben, ist es selbstverständlich, daß man auch die Haltbarkeit aller übrigen technischen Glasarten nach dem gleichen Verfahren, d. h. durch direkte Verwitterung an Bruchflächen, zu prüfen vermag; bei den leichten Gläsern werden dadurch die

mg Jodeosin auf 1 qm Bruchfläche.

Glasart	Zusammensetzung in %			Natürliche Alkalität in mg	Wetteralkalität in mg
	PbO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> usw.		
<i>g</i>	61	4	35	15	5
<i>p</i>	50	7.5	42	19	7
<i>l</i>	45.1	9.2	45.7	20	6
<i>r</i>	43.8	9.3	46.9	22	8
<i>s</i>	42	9	49	20	8
<i>o</i>	34.8	11	53.7	16	6
<i>x</i>	34	13	53	25	18
<i>u</i>	27.5	13	59.5	22	16
<i>v</i>	24.1	13	62.9	19	17

früher vorgeschlagenen „Eosinkurven“ entbehrlich. Entsprechend der Wetteralkalität erhält man für alle Glasarten eine Skala von Eosinwerten, welche miteinander vergleichbar sind, denn sie werden hervorgerufen durch die Alkalien der Verwitterungsbeschläge.

Bei der überaus mannigfachen Zusammensetzung der Glasarten wird man eine Einschränkung der Vergleichbarkeit insofern zulassen, als die Verwitterungsschicht neben den alkalischen Stoffen noch Substanzen enthalten kann, welche durch Eosin nicht angezeigt werden, zum Beispiel kleine Mengen von Kieselsäure, Natriumsulfat oder dergl. Besonders ist es aber die Borsäure, welche sich in den Verwitterungsprodukten der stärker angreifbaren Glasarten dem kolorimetrischen Nachweis entzieht.

Dies steht jedoch der praktischen Anwendung der Methode auch für die Borsilikate in keiner Weise entgegen.

Auch in der Optik braucht man zu besonderen Zwecken Glasarten von so großer Angreifbarkeit, daß man sie in den Instrumenten gegen die Verwitterungseinflüsse besonders schützen muß. Manche dieser Gläser sind so wenig beständig, daß es an Bruchflächen nur der Verwitterung eines Tages bedarf, um starke Tau- und Kristallbildung hervorzurufen. Zum Eintauchen in die ätherische Eosinlösung sind die Glasstücke in diesem Zustande nicht geeignet. Man erhält die Eosinwerte dann leicht in der Art, daß man den Verwitterungsbeschlag in Wasser löst, und die Lösung in einem kleinen Scheidetrichter mit verdünnter ätherischer Eosinlösung schüttelt, worauf man die rote wässrige Schicht mit Äther nachspült und die kolorimetrische Vergleichung wie üblich vornimmt. Im kleinsten Maßstabe wendet man hier also die Eosinprobe in der

Art an, wie sie sich bei der Prüfung der Löslichkeit von Glas-  
kolben seit längerer Zeit nützlich erwiesen hat.<sup>1</sup>

In sehr seltenen Fällen bleibt bei der Auflösung des Ver-  
witterungsbeschlages in Wasser ein unlöslicher kristallischer Rück-  
stand am Glase haften, welcher irgend einer sekundär gebildeten  
Verbindung angehört. Derartige Fälle liegen an der Grenze des  
Gebietes, für welches die Prüfungsmethoden bestimmt sind.

Von großer Wichtigkeit ist für jedes Glas die Vergleichung der  
beiden Eosinwerte miteinander. Es ist sehr bemerkenswert, daß  
die frische Bruchfläche von leichten Borosilikaten mit extrem hoher  
Wetteralkalität häufig eine sehr kleine natürliche Alkalität ergibt;  
solche Glasarten verhalten sich also umgekehrt wie die schweren  
Gläser mit hoher natürlicher Alkalität und geringer Wetteralkalität.

Man erkennt daraus, daß zur hydrolytischen Beurteilung des  
Glases die einfache Eosinprobe keinesfalls genügt, wenn sie auch bei

mg Jodeosin auf 1 qm Bruchfläche.

Verwendungs- gebiet	Chemische Klasse	Glasart	Natür- liche Alkali- tät	Wetter- alkalität
Optisches Kronglas	Natrium-Aluminium- Boro-Silikat	0 802 Jena	1—2	3
Thermometer, Chem. Gebrauch	"	59 III Jena	1—2	3
Tafelglas	Natrium-Calcium- Silikat	Rheinisches Spiegelglas	20	20
Optisches Glas	Natrium-Barium-Zink- Boro-Silikat	Brechungsindex $n = 1.518$	28	60
"	Natrium-Aluminium- Boro-Silikat	$n = 1.464$	2	600
"	"	$n = 1.461$	2	1800
"	Kalium-Boro-Silikat	$n = 1.476$	8	7000

Die letzten Glieder der Reihe zeigen bei der Verwitterung starke Tau-  
und Kristallbildung.

<sup>1</sup> MYLIUS UND FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1889), 1482; *Zeitschr. analyt. Chem.* **31** (1892), 241.

den meisten Typen einen wertvollen Anhalt gibt. Jedenfalls darf man sagen, daß die Wetterbeständigkeit eines Glases mangelhaft ist, wenn seine natürliche Alkalität über 30 mg Jodeosin pro Quadratmeter der Bruchfläche hinausgeht.

Die Verwitterbarkeit der technischen Glasarten ist jetzt von den wasserbeständigen Gläsern bis zu den Wassergläsern meßbar. Schließt man die letzteren aus, so bleiben die technischen Glasarten übrig, welche im festen Zustande Verwendung finden. Die Zusammenstellung einiger besonders haltbarer und besonders angreifbarer Glasarten zeigt, daß die Unterschiede der Verwitterbarkeit hier bis zum 1000fachen Betrage wechseln.

#### Inhalt:

I. Das Glasmaterial. — II. Glas und Jodeosin. — III. Verwitterung. — IV. Untersuchung der Glasarten. — V. Einfluß der Zusammensetzung.

1. Mikrochemische Proben zur Erkennung der Glasarten.
2. Die Absorption des Eosins aus ätherischer Lösung erfolgt durch die basischen Glasbestandteile: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd, nicht aber durch Kieselsäure und Borsäure. Gering ist die Wirkung der Tonerde.
3. Reines Bleisilikat absorbiert das Eosin langsam, alkalisches Bleisilikatglas schnell.
4. Die Rotfärbung durch Absorption des Eosins nimmt bei schweren Glasarten mit der Eintauchzeit stark zu trotz ihrer geringen Verwitterbarkeit. Bei diesen Glasarten ist die Eosinreaktion der Verwitterung also nicht analog.
5. Die Eosin-Minutenprobe führt an frischen Bruchflächen zur zahlenmäßigen Bestimmung der „natürlichen Alkalität“ des Glases, an verwitterten Stücken zu den Werten der veränderten Alkalität.
6. Bei der Verwitterung schwerer Glasarten erfolgt meist ein Rückgang der natürlichen Alkalität, welcher nach etwa einer Woche zum Stillstand kommt.
7. Rückgang der Alkalität bei der Verwitterung: a) Die zu Anfang durch partielle hydrolytische Zersetzung des Glases gebildete konzentrierte Lösung enthält außer Alkali und Kieselsäure auch noch Bleioxyd, welches zu der natürlichen Alkalität des Glases beiträgt. b) Die Verdünnung der Lösung mit Wasser vollendet die hydrolytische Abspaltung des Alkalis von der komplexen bleioxyd-

haltigen Kieselsäure, welche kolloidal zur Abscheidung gelangt. Kohlensäure beschleunigt diesen Prozeß. c) Die veränderte Alkalität nach der Verwitterung wird nur durch das in Lösung bleibende Alkali bedingt.

8. Bei den barium- und zinkhaltigen Glasarten verläuft die Einwirkung des Wassers in demselben Sinne wie bei den Bleigläsern. Auch bei der Einwirkung des Wassers auf die leichten Glasarten ist an der Berührungszone die Bildung konzentrierter Glaslösungen möglich, welche hydrolytisch, sowie durch Mitwirkung der Kohlensäure zur Abscheidung von Niederschlägen führen können. Durch solche wasserhaltigen Niederschläge sind manche Quellungserscheinungen erklärbar.

9. Feststellung der abgekürzten Verwitterung von 25 schweren Glasarten (aus Jena) an Bruchflächen, im ursprünglichen und gespülten Zustande.

10. Vergleichung der Werte mit dem Ergebnis einer 2jährigen Dauerverwitterung an geschliffenen Flächen von Dr. ZSCHIMMER.

11. Zur Prüfung der Wetterbeständigkeit aller Glasarten der Technik erweist sich die 7tägige Verwitterung an frischen Bruchflächen in mit Wasser gesättigter Luft bei 18° als zweckmäßig. Die entsprechenden Eosinwerte sind miteinander vergleichbar und ergeben die „Wetteralkalität“ der Glasarten.

12. Natürliche Alkalität und Wetteralkalität sind konstante Werte, deren Vergleichung den chemischen Charakter jeder Glasart erkennen läßt. Leichte Borsilikatgläser geben oft bei hoher Wetteralkalität geringe Werte der natürlichen Alkalität, im Gegensatz zu den schweren Glasarten mit hoher natürlicher Alkalität und geringer Wetteralkalität.

13. Die Verwitterbarkeit der technisch gebrauchten Glasarten wechselt um den 1000fachen Betrag.

*Charlottenburg, 24. März 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1910.

## Erklärung der scheinbar unbegrenzten Reduktionswirkung organischer Stoffe auf Kaliumpermanganat.

Von

ANUKUL CHANDRA SARKAR und JATINDRA MOHAN DUTTA.<sup>1</sup>

Bei einigen Versuchen über die Oxydation von Benzol-azo-Phenol wurde die Einwirkung von Kaliumpermanganat in siedender verdünnter Schwefelsäure untersucht. Dieses Reagens schien in zwei Stufen zu wirken; erstens verwandelte es das Benzol-azo-Phenol (unter geringer Gasentwicklung) in farblose lösliche Produkte, während die Lösung klar blieb, sodann aber bewirkte ein weiterer Zusatz des Reagenzes eine Fällung von Mangandioxyd. Bemerkenswert war, daß die bei dieser zweiten Reaktion verbrauchte Menge Kaliumpermanganat nicht begrenzt war.

Diese Reaktion schien zuerst von der Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Oxalsäure ganz abzuweichen. Oxalsäure wird vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert, aber das Ende der Reaktion ist vollständig bestimmt, d. h. nur eine bestimmte begrenzte Permanganatmenge ist für eine bestimmte Menge Oxalsäure erforderlich. Es zeigte sich jedoch, daß auch in diesem Falle bei Erhöhung der Temperatur auf 100° Mangandioxyd gefällt und eine unbegrenzte Permanganatmenge reduziert werden kann.

Aus der Tatsache, daß eine unbeschränkte Permanganatmenge reduziert wurde, ergab sich, daß die Reduktion nicht auf eine entsprechende Oxydation organischer Stoffe zurückzuführen war. Während der Reduktion entwickelte sich Sauerstoffgas, in jedem Fall bei den letzteren Stufen. Es ist angegeben worden,<sup>2</sup> daß Sauerstoff aus einer schwefelsauren Permanganatlösung während ihrer Oxydationswirkung entwickelt werden kann. Die letzteren Autoren führen dies auf die Neigung der Übermangansäure zur Reduktion zurück. Daß dies jedoch keine hinreichende Erklärung der Erscheinung ist, wurde deutlich gezeigt, indem man Permanganat zu einer siedenden

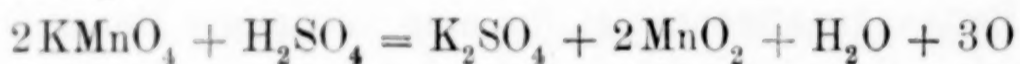
<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> JONES, *Journ. Chem. Soc. Trans.* 1878, 95. — GOOCH u. DANNER, *Amer. Journ. Soc. Chem. Ind.* [3] 44, 301.

den wässerigen Lösung von reiner Schwefelsäure hinzufügte. Die Reduktion des Permanganats erfolgte außerordentlich langsam im Vergleich zur Reduktion in einer Lösung, die ursprünglich organische Substanz enthielt.

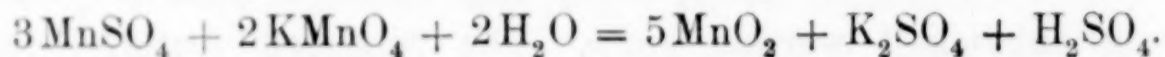
Wir suchten die Erklärung der Erscheinung in einer Reaktion zwischen dem Permanganat und dem Manganosulfat, das sich in der Lösung bei der Oxydation des organischen Stoffes gebildet hatte. Es ist bekannt, daß in einer sehr schwach sauren Lösung Manganosulfat und Permanganat miteinander reagieren.<sup>1</sup> Diese Reaktion wird bei der Bestimmung des Mangans verwendet. Daß wir es aber nicht einfach mit einer solchen Reaktion zu tun haben, ergibt sich aus den beiden folgenden Tatsachen. 1. Die Reaktion findet statt in einer ziemlich sauren Lösung, 2. es existiert keine Grenze, für die Menge des durch eine bestimmte Menge Manganosulfat reduzierten Permanganats.

Es wurde nun die Einwirkung von Permanganat auf saure Manganosulfatlösung direkt untersucht. Hier ergab sich, wie man erwartete, keine Grenze für den Permanatverbrauch durch eine bestimmte Menge Manganosulfat. Deswegen kamen wir zu der Hypothese, daß das Manganosulfat als Katalysator die von selbst, aber unter gewöhnlichen Bedingungen sehr langsam verlaufende Zersetzung von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nach der Gleichung:



beschleunigte.

Es wurde jedoch gefunden, daß die Manganosulfatmenge in Lösung bei Zusatz von Permanganat nicht unverändert blieb. In der Tat zeigte sich, daß nach Zusatz einer bestimmten Menge Permanganat das Manganosulfat vollständig aus der Lösung verschwand. Selbst in saurer Lösung reagierten Permanganat und Manganosulfat miteinander fast in derselben Weise wie in neutraler oder schwachsaurer Lösung, nämlich:



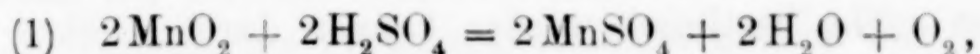
Um nun die fortgesetzte Reduktion des Permanganats zu erklären, schien es nunmehr notwendig anzunehmen, daß der Niederschlag von Mangandioxyd die Reaktion beschleunigt. MORSE, HOPKINS und WALKER<sup>2</sup> haben neuerdings mitgeteilt, daß Mangandioxyd auf

<sup>1</sup> ROSCOE u. SCHORLEMMER, *Treatise on Chemistry* II, 920.

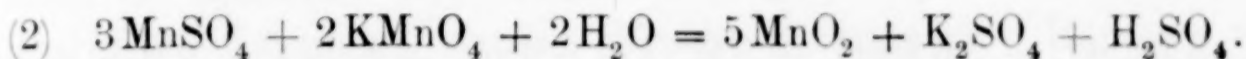
<sup>2</sup> *Amer. Chem. Journ.* 18 (1896), 401—419.

Kaliumpermanganat reduzierend wirkt. Aber scheinbar betrachten sie dies nicht als eine katalytische Wirkung, sondern als eine Reaktion zwischen dem Mangandioxyd und dem Permanganat, wobei sich etwa folgende Verbindungen  $\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot 10\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot 15\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot 20\text{MnO}_2$  usw. bilden.<sup>1</sup>

Wir haben durch direkte Versuche gleichfalls gefunden, daß frisch gefälltes und ausgewaschenes Mangandioxyd eine angesäuerte Lösung von Permanganat reduzieren kann. Wir zogen jedoch vor, diese Reduktionswirkung von Mangandioxyd folgendermaßen zu erklären:



d. h. das Mangandioxyd wird bis zu einem gewissen Grade durch die Schwefelsäure unter Bildung einer bestimmten Menge Mangansulfat und Sauerstoff angegriffen. Dann reagiert das so gebildete Mangansulfat mit dem Permanganat nach der folgenden Gleichung:



Hierauf wird das Mangandioxyd wieder bis zu einem gewissen Grade von der Schwefelsäure gelöst und so geht die Reaktion weiter.

Als Stütze dieser Ansicht haben wir gefunden, daß die Reduktion von Permanganat viel leichter stattfindet in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Mangandioxyd, welches eine Zeit lang gestanden hat, als in einem frisch bereiteten Gemisch. Wir haben auch gefunden, daß die Reduktion des Permanganats gesteigert wird, wenn man die Temperatur erhöht oder die Konzentration der Säure vergrößert, d. h. die Bedingungen, die die Bildung von Mangansulfat in der Lösung begünstigen, beschleunigen auch die Reduktion von Permanganat.

Die Gesamtreaktion, welche eintritt beim Zusatz von Permanganat zu einer siedenden Lösung von Oxalsäure und Schwefelsäure, kann folgendermaßen dargestellt werden:

- a)  $3[5\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}]$
- b)  $2[3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4]$
- c)  $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- d)  $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

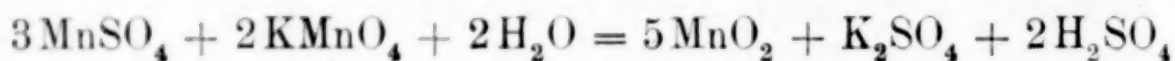
Die Reduktionen b und c wiederholen sich dann ins Unbegrenzte.

<sup>1</sup> MORSE, *Ber.* 30 (1897), 48.

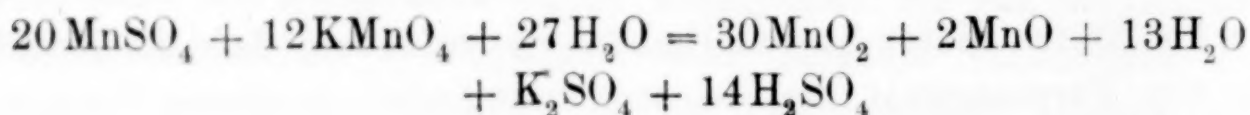
Der direkte Versuch stützte diese Ansicht; denn es wurde gefunden, daß bei 60° eine bestimmte Menge  $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäure diejenige Menge  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat reduzierte, die nach Gleichung a erforderlich war; wenn man aber die Temperatur auf 81° erhöhte, wurde eine weitere Menge Permanganat reduziert und dies war genau die Menge, die nach Gleichung b verbraucht wurde durch das Mangansulfat, welches sich nach Gleichung a bildete. Steigerte man die Temperatur bis zum Sieden, so war die Reduktion unbegrenzt, d. h. die Reaktionen nach b und c wechselten miteinander ab.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich klar, daß oxydierbare Substanzen nicht bestimmt werden können durch direkte Titration mit Kaliumpermanganat in siedender Schwefelsäurelösung.

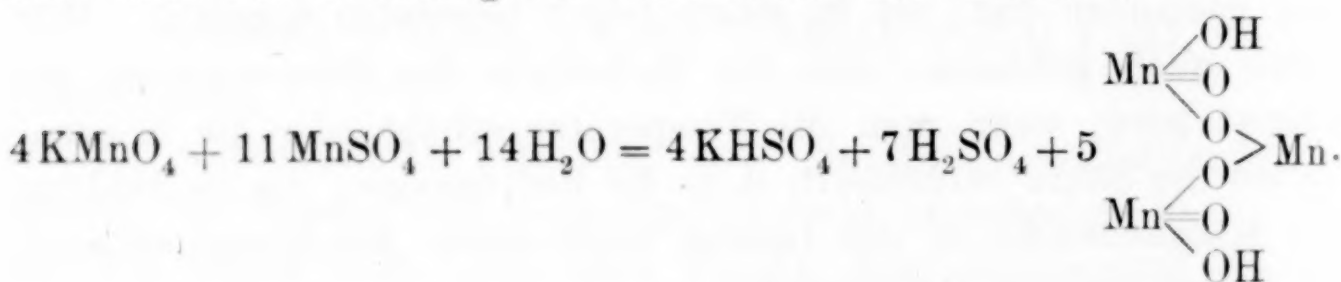
Im Verlauf der Untersuchung wurde auch die Reaktion zwischen Mangansulfat und Permanganat in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung studiert. Es fand sich, daß die Reaktion nach der von ROSCOE und SCHORLEMMER<sup>1</sup> angegebenen Gleichung:



stattfand, nicht aber nach der Gleichung von MEINCKE:<sup>2</sup>



oder nach der Gleichung von TREADWELL und HALL:<sup>3</sup>



Die Reaktion zeigt diesen Verlauf aber nur bei Temperaturen unterhalb 85°. Bei 100° wurde eine größere Permanganatmenge reduziert. Dies erklärt sich daraus, daß bei der Reaktion zwischen Mangansulfat und Permanganat nach der angeführten Gleichung Schwefelsäure frei wird, welche eine geringe Menge Mangandioxyd unter Bildung von Mangansulfat löst. Dies Mangansulfat reduziert eine weitere Menge Permanganat unter Bildung weiterer Schwefelsäure usw.

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. abs. 1885, 1225.

<sup>3</sup> Quantit. Analyse II, S. 487.

### Experimenteller Teil.

1. 0.1 g Benzol-azo-Phenol wurde aufgelöst in 200 ccm siedendem Wasser und 25 ccm 5-norm. Schwefelsäure hinzugefügt. Es waren gerade 30 ccm  $\frac{1}{2}$ -norm. Kaliumpermanganat erforderlich, um die Lösung zu entfärben. Die Ausscheidung von Mangandioxyd war nur sehr gering; als aber mehr Permanganat zur siedenden Lösung hinzugefügt wurde, schied sich Mangandioxyd ab und in 4 Tagen wurden 700 ccm  $\frac{1}{2}$ -norm. Permanganat verbraucht, worauf die Lösung farblos war. Sauerstoff entwickelte sich reichlich während der zweiten Stufe der Reaktion.

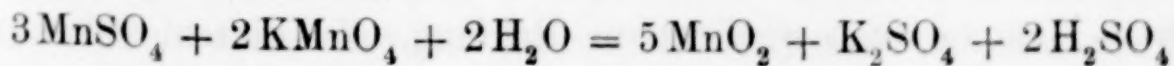
Da die verbrauchte Permanganatmenge gröfser war als die für die vollständige Oxydation der organischen Substanz erforderliche, so ist es klar, dafs das Permanganat auf anderem Wege reduziert wird.

2. 0.465 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden in 50 ccm norm. Schwefelsäure in einem Erlenmeyerkolben (a) gelöst. In einem anderen Kolben (b) derselben Art brachte man nur 50 ccm norm.-Schwefelsäure. Diese Lösungen wurden gekocht und aus zwei Büretten mit  $\frac{1}{2}$ -norm. Permanganat versetzt, wobei man die Zeit beobachtete, welche in jedem Falle zur Reduktion erforderlich war. Von Zeit zu Zeit wurde Wasser hinzugefügt, um die Konzentrationen unverändert zu erhalten.

a) 14 ccm wurden reduziert in 2 Minuten					
Weitere . . .	5	„	„	„	27 „
Die nächsten .	25	„	„	„	4 Stunden (3 ccm in 30 Min.)
Am nächst. Tage	41	„	„	„	4 „
„ „ „	81	„	„	„	4 „
„ „ „	116	„	„	„	4 „
b) 1 „ „ „ 5 „ (Sieden)					
Die nächsten .	2	„	„	„	2 „
Am nächst. Tage	7	„	„	„	4 „
„ „ „	13	„	„	„	4 „

Diese Versuche zeigten, dafs die Reduktion von Kaliumpermanganat in saurer Lösung durch Gegenwart von Manganosulfat sehr erleichtert wird.

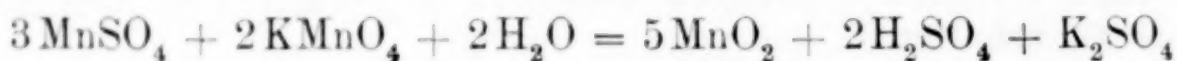
3. 0.295 g Manganosulfat-4-Hydrat wurden in Wasser gelöst und die siedende Lösung mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganat (die nach der Gleichung:



erforderliche Menge) versetzt. Es wurde leicht reduziert, aber die Reduktion war noch nicht beendet. Im Laufe des nächsten Tages wurden weitere 37 ccm der Permanganatlösung durch die siedende Lösung reduziert, aber die Reaktion war sehr langsam. Sodann wurde die Wirkung beim Zusatz von 30 ccm 5-norm. Schwefelsäure schneller, und im Laufe der nächsten 9 Tage wurden 2441 ccm Permanganat reduziert. 50 ccm wurden leicht in 1 Stunde reduziert. Es wurde bemerkt, daß es bisweilen schwierig war, eine bestimmte Menge Permanganat (vielleicht 100 ccm) in einer gewissen Zeit (vielleicht 1 Stunde) zu reduzieren, aber die Hälfte konnte leicht in 20 Minuten zersetzt werden.

Dieser Versuch zeigt, daß eine unbegrenzte Permanganatmenge durch eine bestimmte Menge Mangansulfat reduziert werden kann, und daß diese Reaktion durch viel freie Säure erleichtert wird.

4. 1.234 g Mangansulfat-4-Hydrat wurden in eine Flasche von 500 ccm mit einem Auslaßrohr und einem Trichterrohr mit Hahn gebracht. Sodann wurden 20 ccm norm. Schwefelsäure zugesetzt und die Flasche zur Hälfte gefüllt. Nach dem Austreiben der Luft aus dem Apparat wurden 18.4 ccm norm. Kaliumpermanganat (die nach der Gleichung:



erforderliche Menge) zugesetzt. Es fand keine Entwicklung von Sauerstoff statt. Bei Zusatz von weiteren 18.6 ccm norm. Permanganat wurden in den nächsten 2 Stunden 37 ccm Sauerstoff entwickelt. Nach dieser Zeit ging die Sauerstoffentwicklung langsam weiter.

5. 1.794 g Mangansulfat-4-Hydrat wurden in einer Flasche in Wasser gelöst mit 20 ccm norm. Schwefelsäure und 26 ccm norm. Kaliumpermanganat versetzt und gekocht bis die Lösung vollständig farblos war. Es fiel Mangandioxyd aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Manganmenge in der Lösung bestimmt. Es fand sich, daß in Lösung 0.07 g Mn vorhanden waren. Man kann das Mangansulfat nicht einfach als Katalysator betrachten, der das Permanganat zersetzt, da seine Menge in diesem Fall unverändert bleiben würde. Es scheint vielmehr, daß das Mangandioxyd als Katalysator betrachtet werden muß.

6. Die Lösung von Versuch 3, die einige Tage aufbewahrt worden war, wurde filtriert und das klare Filtrat aufgefangen; es enthielt Mangan nach qualitativer Prüfung. Zu diesem Filtrat, das

sauer war, wurde  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat zugesetzt und die Lösung gekocht.

15 ccm wurden reduziert in 2 Std. 30 Min.

Weitere 15 ccm	„	„	„	1	„	45	„
„ 15 ccm	„	„	„	1	„	25	„

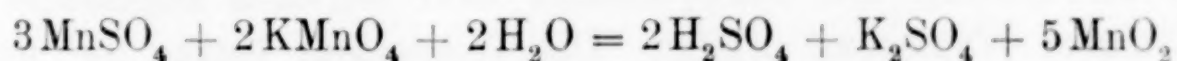
7. Ein Teil des frisch gefällten ausgewaschenen Mangandioxydes von Versuch 3 wurde in einem Kolben mit Wasser und 50 ccm norm.-Schwefelsäure übergossen und gekocht.

20 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat wurden reduziert in 25 Min.

Die nächsten 50 ccm „ „ „ „ 38 „

Zu einem anderen Teil des Niederschlages wurde keine Schwefelsäure, sondern nur 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat zugesetzt. Es wurde auch nicht bei 4 stündigem Sieden reduziert, aber bei Zusatz von 50 ccm norm. Schwefelsäure fand leicht Reduktion statt. Obwohl Versuch 5 zu dem Schlufs führte, dafs eher Mangandioxyd als Manganosulfat als Katalysator der Permanganatreaktion betrachtet werden mufs, ist es doch klar, dafs Mangandioxyd nur in Gegenwart freier Säure wirken kann.

8. a) 0.465 g Mangansulfat-4-Hydrat wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm norm. Schwefelsäure versetzt und auf einem Wasserbad erhitzt (die Temperatur der Lösung war  $84^{\circ}$ ). Sodann wurden 14 ccm  $\frac{1}{2}$ -norm. Permanganat (die nach der Gleichung:



erforderliche Menge) zugesetzt, welche leicht entfärbt wurden. Die Lösung enthielt kein Mangan und einige Tropfen Permanganat riefen Rotfärbung hervor.

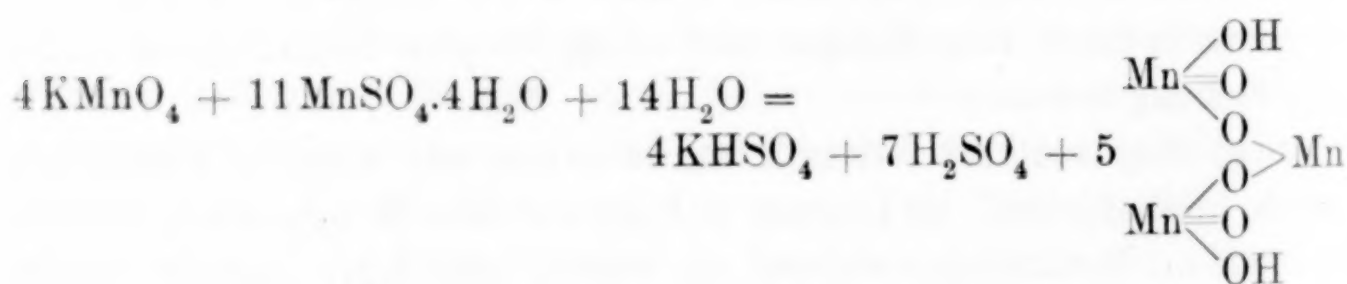
b) Ein weiterer Versuch wurde genau wie unter a ausgeführt, doch blieb hierbei die Lösung 3 Tage mit dem Mangandioxydniederschlag in Berührung, worauf sie wieder qualitativ geprüft wurde. Es fand sich Mangan in Lösung und 2—3 Tropfen Permanganat wurden leicht bei  $84^{\circ}$  reduziert, worauf die Lösung wieder kein Mangan enthielt. Sie wurde 40 Min. gekocht und zeigte dann bei qualitativer Prüfung wiederum einen Mangangehalt und in den nächsten 2 Stunden wurden weitere 14 ccm  $\frac{1}{2}$ -norm. Permanganat reduziert. Die Prüfung ergab, dafs die Lösung nur geringe Mangagemengen enthielt, aber nach 4 Tagen war wieder mehr Mangan vorhanden und dann wurden 14 ccm in 1 Stunde 40 Min. reduziert.

6. Weitere 0.467 g Salz wurden wie vorher behandelt, doch benutzte man statt norm. Schwefelsäure 50 ccm 5-norm. Schwefelsäure und hielt die Lösung wie vorher im Sieden. Die ersten 14 ccm wurden in 1 Min. reduziert, die folgenden 14 ccm in 1 Stunde 45 Min. Die Lösung enthielt mehr Mangan als bei b.

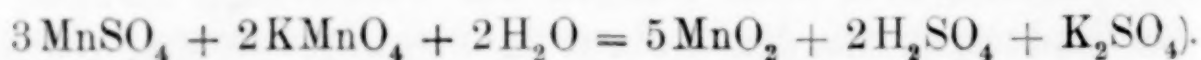
Je größer die Konzentration der freien Säure und je höher die Temperatur, um so leichter greift sie das ausgefällte Mangandioxyd an unter Bildung von Manganosulfat. Je länger sie in Berührung bleibt mit dem Mangandioxyd, um so mehr löst sich von diesem auf. Diese Versuche stützten alle die Ansicht, daß Mangandioxyd nur als Katalysator wirkt, wenn es sich zu Manganosulfat lösen kann, und daß die Reduktion des Permanganats auf einer Reihenfolge von Reaktionen zurückzuführen ist, bei der sich nacheinander Mangandioxyd und Manganosulfat bilden.

9. 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäure wurden mit 25 ccm 5-norm. Schwefelsäure auf  $60^\circ$  erhitzt. Vollständige Oxydation erforderte nur 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat. Als man aber die Temperatur auf  $81^\circ$  erhöhte, wurden leicht weitere 33 ccm Permanganat reduziert, was genau der Manganosulfatmenge entsprach, die sich beim ersten Teil der Reaktion gebildet hatte; und als man die Lösung zum Sieden erhitzte, wurden in 2 Tagen 155.5 ccm Permanganat reduziert.

10. 0.491 g Manganosulfat-4-Hydrat wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure sehr schwach angesäuert und auf einem Wasserbad erhitzt. Die Temperatur betrug  $84^\circ$  und es wurden 8 ccm  $\frac{1}{2}$ -norm. Permanganat (die nach der Gleichung:



erforderliche Menge) zugesetzt. Sie wurde leicht reduziert und der braune Niederschlag schwamm auf der Oberfläche. Die nächsten 6.7 ccm wurden auch leicht reduziert, aber 2—3 weitere Tropfen riefen eine dauernde Rotfärbung hervor. (14,7 ccm waren erforderlich nach der Gleichung:



Dieser Versuch bestätigt die frühere Untersuchung von GUYARD<sup>1</sup> über die Bestimmung von Mangan durch Titration mit Permanganat<sup>2</sup> und widerspricht der späteren Untersuchung von MEINCKE.

---

Wir benutzen die Gelegenheit, um Herrn Professor E. R. WATSEN für seinen wertvollen Rat, seine Anregungen und seine freundliche Unterstützung bei dieser Untersuchung unsern Dank auszusprechen.

---

<sup>1</sup> *Chem. News* 1863, 292.

<sup>2</sup> VOLHARDS Methode: *Am. Chem. Pharm.* 198, 318 und HABICH, *Zeitschr. analyt. Chem.* 3, 474.

*Dana, Eastern Bengal, Indien, Chem. Laboratory, Dana College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1910.

## Über den gegenseitigen Übergang der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäuren ineinander beim Erhitzen.

Von

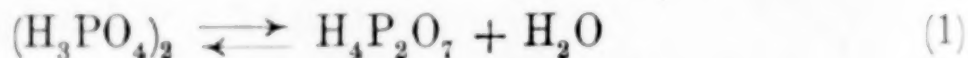
D. BALAREFF.

Mit 4 Figuren im Text.

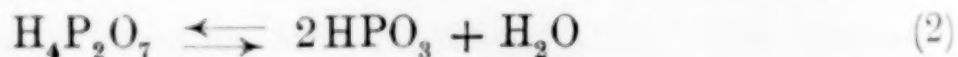
Sämtliche Untersuchungen über das Verhalten der Orthophosphorsäure beim Erhitzen haben gezeigt, daß zuerst aus zwei Molekülen Säure ein Molekül Wasser entweicht unter Bildung von Pyrophosphorsäure und daß die letzter bei höherer Temperatur noch ein Molekül Wasser verliert, um in Metaphosphorsäure überzugehen. In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> habe ich die Entwässerung der Phosphorsäuren quantitativ, für die gewöhnliche Tension des Wasserdampfes verfolgt.

Daß beim Erhitzen der Orthophosphorsäure zuerst Pyro entsteht und nicht Meta, wird durch die Annahme erklärt, daß die Moleküle der Orthophosphorsäure bei der Temperatur, bei welcher sie in Pyro übergehen, doppelt sind. In der Tat haben die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen der Orthophosphorsäure von GIRAN<sup>2</sup> (Essigsäure als Lösungsmittel) gezeigt, daß ihre Moleküle doppelt sind.

Durch Vergrößerung der Dampftension des Wassers über der erhitzten Orthophosphorsäure, wird das Gleichgewicht



nach links verschoben und die Temperatur, bei welcher die Bildung der  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  beginnt, muß steigen. Mit Vergrößerung der Wasserdampftension muß aber auch die Bildungstemperatur der  $\text{HPO}_3$  steigen, denn durch diese Vergrößerung wird das Gleichgewicht



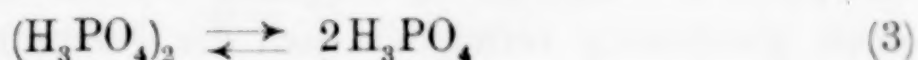
nach links verschoben.

Es ist zu erwarten, daß durch eine ähnliche Steigerung der

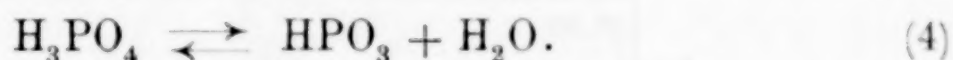
<sup>1</sup> Berichte der Südslavischen Akademie, Agram 1909, Bd. 177, S. 171.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 146, 1393—96.

Bildungstemperaturen der  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{HPO}_3$  noch eine Dissoziation, nämlich



immer mehr und mehr in den Vordergrund treten wird, so daß  $\text{HPO}_3$  nicht nur aus  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , sondern auch aus monomolekulare Orthosäure sich bilden wird, gemäß der Gleichung:



Mit der fortschreitenden Spaltung der doppelten Orthosäuremoleküle in einfache, vermindert sich die Konzentration der ersten, wodurch auch die Menge der gebildeten Pyrosäure sich verringert. Auf Kosten der Pyrosäure wird sich mehr und mehr Metasäure bilden müssen, jetzt aus der monomolekularen Orthosäure. Bei einer Temperatur also, bei welcher sämtliche dimolekulare Orthosäure in monomolekulare gespalten ist, werden die Bedingungen für die Bildung der Pyrosäure fehlen (Gleichung 1) und die Orthosäure wird direkt in Meta übergehen müssen, ohne intermediäre Bildung von Pyrosäure.

Die Richtigkeit der oben angeführten theoretischen Betrachtungen zu beweisen, wurde die vorliegende experimentelle Arbeit ausgeführt.

Orthophosphorsäure wurde bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampftension entwässert und der Eintritt der Bildung von Pyro- und Metasäure beobachtet. Der Nachweis der Pyrosäure wurde nach der von mir verbesserten quantitativen Methode von BERTHELOT und ANDRÉ ausgeführt,<sup>1</sup> da eine qualitative Methode fehlt. Die Metasäure wurde nach der üblichen Methode mit wässriger Eiweißlösung nachgewiesen. Die Dampftension des Wassers wurde reguliert, indem der trockene und  $\text{CO}_2$ -freie Luftstrom durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von verschiedener Konzentration (für niedrige Dampftension), später durch kaltes resp. erwärmtes Wasser passierte.

Die Resultate können in der folgenden Tabelle zusammengefaßt werden.

	Luft durchgeleitet durch	Bildungstemperatur		Differenz in °
		$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in °	$\text{HPO}_3$ in °	
1.	95.9 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei 12°	74	187	113
2.	84.6 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei 25°	90	203	113
3.	Wasser bei 35.5°	133	229	96
4.	Wasser bei 52°	165	245	80
5.	Wasser bei 68°	189	keine $\text{HPO}_3$	

<sup>1</sup> Ber. der Südslav. Akad., Bd. 177, S. 174.

Wie man sieht, steigen mit der Vergrößerung der Wasserdampftension die Bildungstemperaturen der Pyro- und Metasäure, doch gleichzeitig vermindert sich die Differenz zwischen ihnen, was noch besser hervortritt in Fig. 1, wo als Abszissen die Bildungstemperaturen der beiden Säuren, als Ordinaten die Dampftension eingetragen sind.

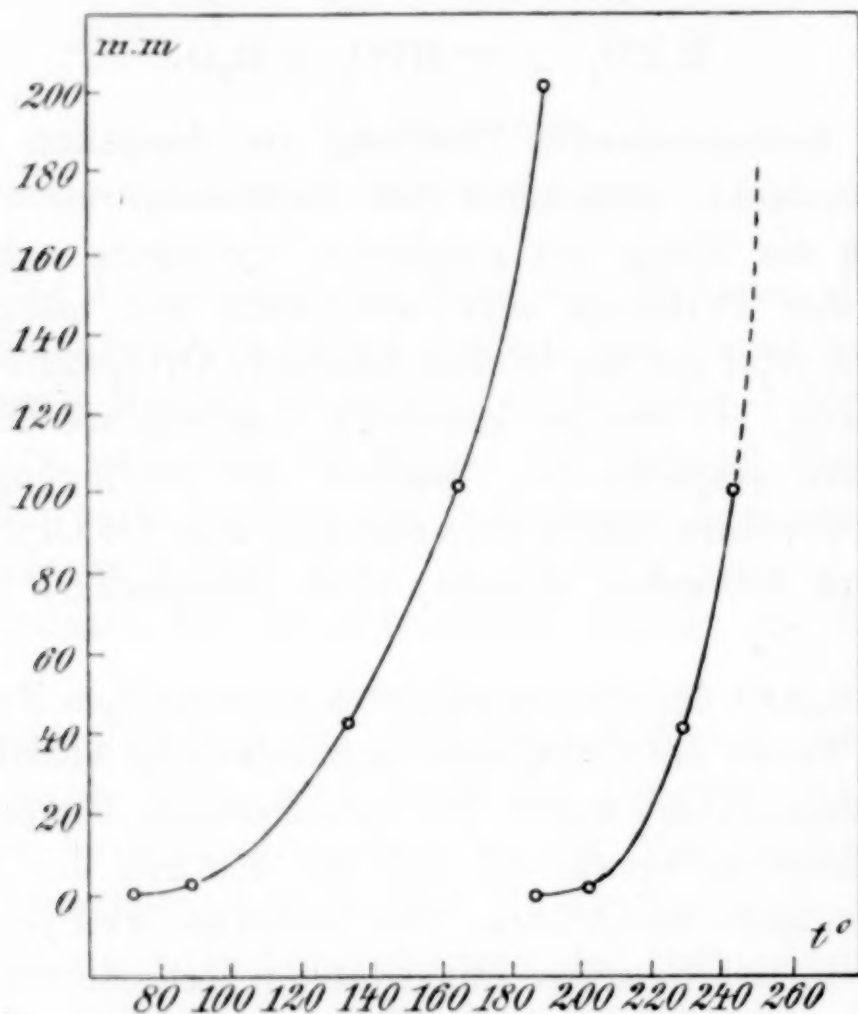


Fig. 1.

Wegen der Flüchtigkeit der Metaphosphorsäure<sup>1</sup> konnte ihre Bildung nur bis zur einer relativ niedrigen Temperatur verfolgt werden; so beim Versuch 5, Tab. S. 235, war die Bildung der Metasäure bei 265° zu erwarten (s. 6; Fig. 3 Kurve 6), doch konnte sie auch bei 310° nicht nachgewiesen werden.

#### Experimenteller Teil.

Die Phosphorsäure wurde in wässriger Lösung von 1.12 spez. Gewicht von MERCK bezogen und erwies sich als vollständig rein. Durch zwei Kontrollen am Anfang und am Ende der Arbeit zeigte sich, daß ihre Zusammensetzung dieselbe geblieben war.

<sup>1</sup> Ber. der Südslav. Akad., Bd. 177, S. 185.

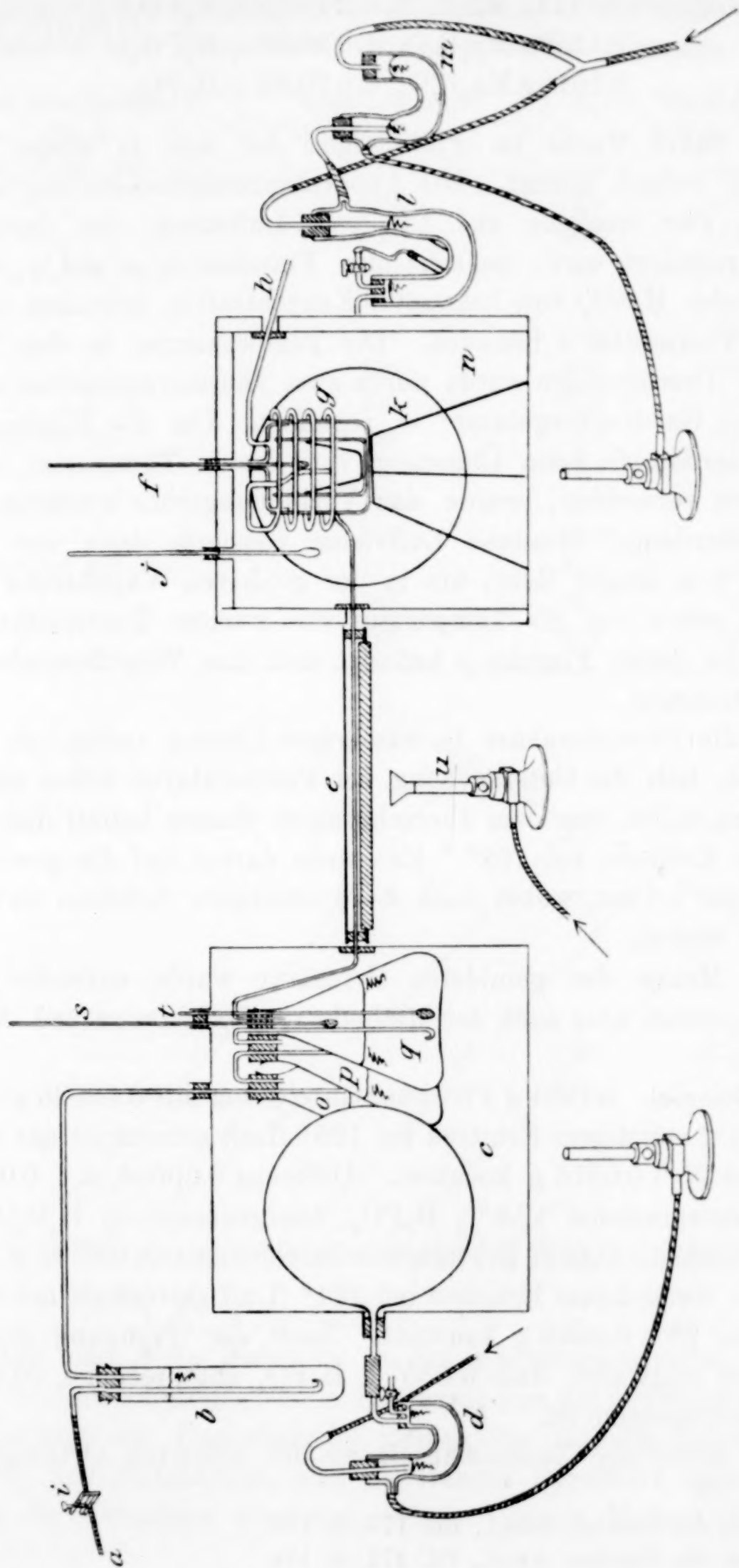


Fig. 2.

0.4751 g Lsg. gab 0.1113 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d.i. 20.62%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  } 20.61%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
 0.4964 g „ „ 0.1158 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d.i. 20.60 „  $\text{H}_3\text{PO}_4$  }  
 0.4334 g „ „ 0.1016 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d.i. 20.63 „  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Die Säure wurde im Platintiegel, der sich in einem Wägefläschchen befand, erhitzt. Die Apparatenzusammenstellung war die folgende: Der trockene und  $\text{CO}_2$ -freie Luftstrom, der durch den Hahn *i* reguliert wird, passiert die Flaschen *o*, *p* und *q*, welche Wasser oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von bekannter Konzentration enthalten und die sich im Thermostat *c* befinden. Die Temperaturen in den beiden (*c* und *n*) Thermostaten wurde durch zwei Thermoregulatoren *d* und *l* und einen Gasdruckregulator<sup>1</sup> *m* reguliert. Um die Kondensation der Wasserdämpfe beim Übergang vom ersten Thermostat in den zweiten zu vermeiden, wurde das Verbindungsrohr *e* erhitzt. Der mit Wasserdampf beladene Luftstrom passierte dann ein spiralförmiges 1 m langes Rohr, um in der größeren Wägeflasche *g* einzutreten, schon auf die Temperatur des zweiten Thermostaten erwärmt. In dieser Flasche *g* befindet sich das Wägefläschchen mit dem Platintiegel.

Da die Phosphorsäure in wässriger Lösung vorlag, so wurde sie zuerst, falls die Untersuchung bei Temperaturen höher als 100° stattfinden sollte, von dem überschüssigen Wasser befreit durch einstündiges Erhitzen bei 102°. Es wurde darauf auf die gewünschte Temperatur erhitzt, wobei nach 3—6 stündigem Erhitzen Gewichtskonstanz eintrat.

Die Menge der gebildeten Pyrosäure wurde entweder durch Gewichtsverlust oder nach der Methode von BERTHELOT und ANDRÉ<sup>2</sup> bestimmt.

1. Beispiel. 0.4281 g Phosphorsäurelösung mit 0.08826 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wog nach 7 stündigem Erhitzen bei 125° (Luft getrocknet mit 84.6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25°) 0.0876 g konstant. Differenz 0.00066, d. i. 0.00718 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , entsprechend 12.8%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , übergegangen in  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

2. Beispiel. 0.4327 g Phosphorsäurelösung mit 0.0892 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wog nach 8 stündigem Erhitzen bei 164° (Luft getrocknet mit 84.6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25°) 0.0859 g konstant. Nach der Trennung der Pyro von Ortho zeigt sich, daß 0.0357 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entsprechend 40.2% in Pyro übergegangen ist.

Die prozentige Zusammensetzung der erhitzten Orthosäure an

<sup>1</sup> Ber. der Südslav. Akad., Bd. 177, S. 178.

<sup>2</sup> Ber. der Südslav. Akad., Bd. 177, S. 174.

Pyro, resp. Ortho übergegangen in Pyro, für die verschiedenen Temperaturen und Wasserdampftensionen ist die folgende:

Luft durchgeleitet durch	Entwässerungs-temperatur in °	% $H_3PO_4$ übergegangen in $H_4P_2O_7$	
95.9 % $H_2SO_4$ bei 12°	79	2.4	(anal.)
"	100	17.5	(diff.)
"	186	86.8	(diff.)
84.6 % $H_2SO_4$ bei 25°	100	2.1	(anal.)
"	125	12.8	(diff.)
"	144	25.2	(diff.)
"	165	40.1	(anal.)
"	205	72.0	(diff.)
Wasser bei 35.5°	144	3.3	(diff.)
"	181	32.6	(anal.)
Wasser bei 52°	182.5	15.0	(anal.)
"	206	30.6	(diff.)
Wasser bei 68°	191	0.02	(anal.)
"	225	26.9	(diff.)
"	248	40.0	(anal.)

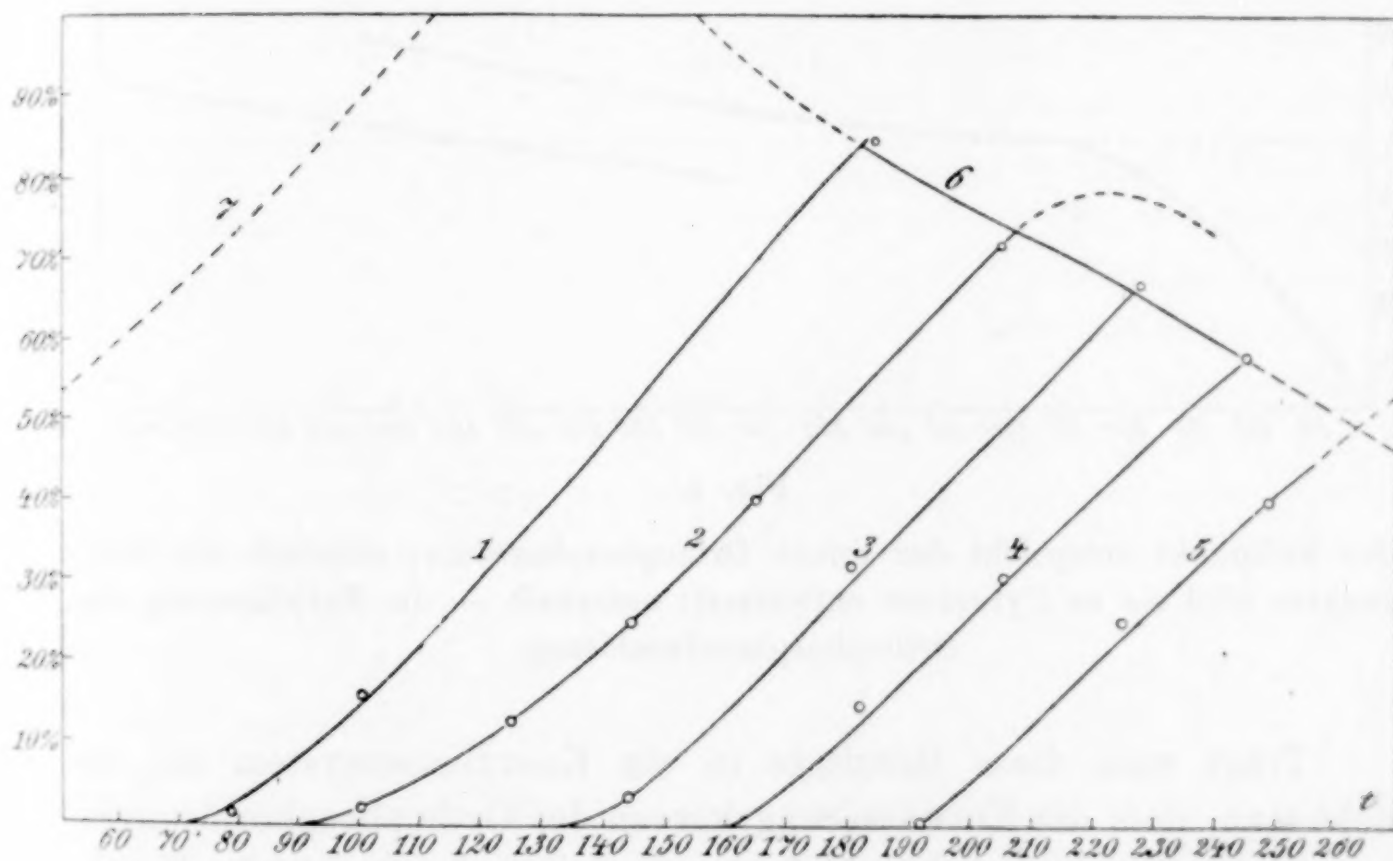


Fig. 3.

Trägt man diese Resultate in ein Koordinatensystem ein, so werden die Betrachtungen von S. 235 besonders gut illustriert: Durch Vergrößerung der Dampftension steigen die Bildungstemperaturen der Pyro- und Metasäuren, und die Mengen Pyrosäure nach dessen Bildung die Metasäure erscheint, werden immer kleiner (Kurve 6, Fig. 3).

Zuletzt, um zu sehen ob die Orthophosphorsäurelösung durch Erhitzen vollständig entwässert werden kann, d. h. ob die Orthosäure in einen bestimmten Temperaturintervall als vollständig gut definierte Verbindung existiert, wurden die Prozente Wasser bestimmt, die von der Orthosäure zurückgehalten werden, bevor noch die Bildung von Pyrosäure eintrat.

Luft durchgeleitet durch	Entwässerungstemperatur in °	% zurückgehaltenes Wasser
84.6 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei 25°	45	17.5
"	55	11.9
"	69	5.5
"	79	2.8
Wasser bei 68°	150	2.5
"	181	0.2

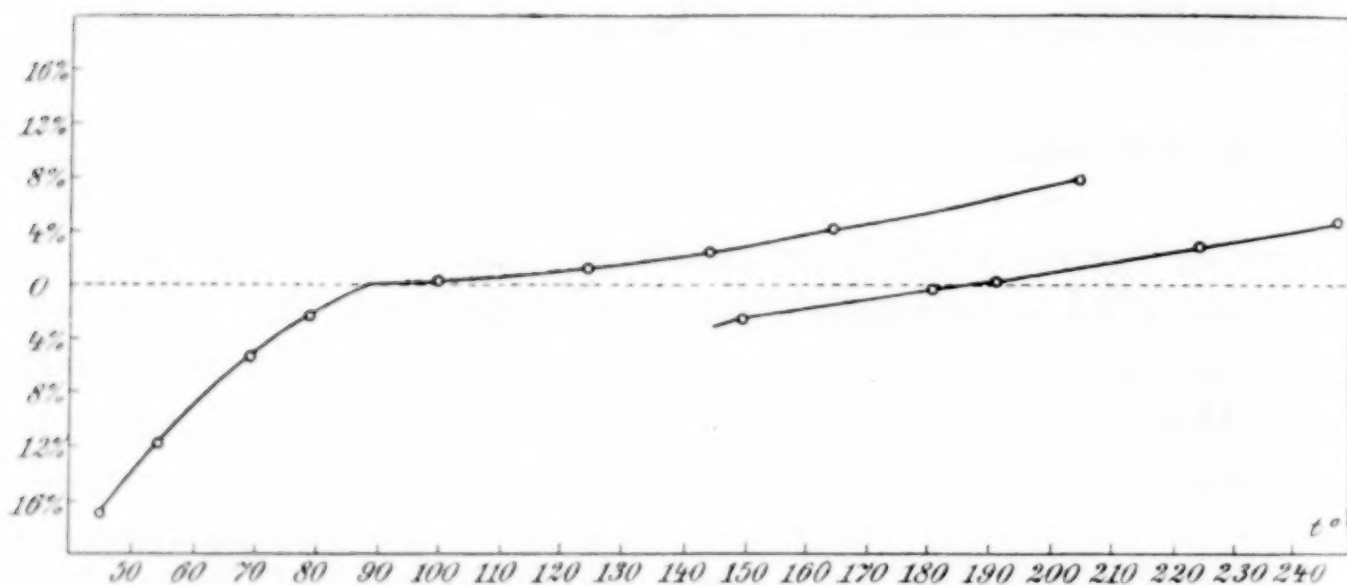


Fig. 4.

Der Nullpunkt entspricht der reinen Orthophosphorsäure; oberhalb des Nullpunktes wird sie zu Pyrosäure entwässert; unterhalb — die Entwässerung der Orthophosphorsäurelösung.

Trägt man diese Resultate in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, daß die Entwässerungskurven der Orthophosphorlösungen sowohl für Tension < 0.3 (Luft durchgeleitet durch 84.6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25°), als auch für 200 cmm (Luft durchgeleitet durch Wasser bei 68°) ohne jeden Knick verlaufen. Aus Fig. 3 ist aus den Extrapolationen ersichtlich, daß ein solches Temperaturintervall möglich ist, falls die Entwässerung der Orthosäure nach der Kurve 7 verlaufen würde, d. h. bei einer äußerst kleinen Tension des Wasserdampfes.

### Zusammenfassung.

Es wurde gefunden:

1. Dafs bei Vergrößerung der Wasserdampftension über erhitzter Orthophosphorsäure die Bildungstemperatur der Pyrosäure schneller steigt, als die der Metasäure.

2. Wegen der Flüchtigkeit der Metasäure konnte die Untersuchung bis zu einer relativ niedrigen Temperatur verfolgt werden, so dafs das erwartete Zusammentreffen der Bildungstemperaturkurven für Pyro- und Metasäure, d. i. der direkte Übergang von Ortho- in Metasäure nicht erreicht werden konnte.

*Rustschuk, Chem. Laboratorium des Staatsgymnasiums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. April 1910.

## Über die elektrolytische Darstellung des Rubidiums.

Von

G. VON HEVESY.

Mit 1 Figur im Text.

### Einleitung.

Das einzige elektrolytisch noch nicht dargestellte Alkalimetall ist das Rubidium. BUNSEN und KIRCHHOFF<sup>1</sup> versuchten vergeblich das Chlorid zu zerlegen und SETTERBERG,<sup>2</sup> der im BUNSENSchen Laboratorium Cäsium durch Elektrolyse eines Cäsiumcyanid-Bariumcyanidgemisches darstellte, konnte Rubidium nur auf rein chemischem Wege, durch Verkohlung von Rubidiumtartrat mit Calciumkarbonat und Zucker, gewinnen.

Chemische Verfahren der Rubidiumdarstellung sind später verschiedentlich angegeben worden, es bestehen diese von WINKLER,<sup>3</sup> BÉKETOFF,<sup>4</sup> ERDMANN und KÖTHNER,<sup>5</sup> GRAEFE und ECKHARDT<sup>6</sup> und HACKSPIEL<sup>7</sup> angegebene Methoden in der Reduktion eines Rubidiumsalzes, meistens des Hydroxyds durch ein hoch siedendes Metall wie Aluminium, Magnesium, Calcium. Es entstehen bei der Einwirkung dieser Metalle auf das Rubidiumsalz Legierungen des betreffenden Metalles mit Rubidium, und da letzteres einen verhältnismäßig sehr tiefen Siedepunkt hat, läßt es sich leicht abdestillieren. Im Gegensatz zum bei 1120 und 1800° siedenden Aluminium bzw. Magnesium<sup>8</sup> siedet das Rubidium<sup>9</sup> schon bei 670°.

In der vorliegenden Untersuchung wurde versucht das Rubidium durch Elektrolyses eines geschmolzenen Hydroxyds zu ge-

<sup>1</sup> BUNSEN und KIRCHHOFF, *Pogg. Ann.* **113** (1861), 364.

<sup>2</sup> SETTERBERG, *Pogg. Ann.* **120**, 1; *Ann. Chim.* **211**, 100.

<sup>3</sup> WINKLER, *Ber.* [1] **23**, 51. Reduktion des  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  durch Mg.

<sup>4</sup> BÉKETOFF, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **1888**, 363. Reduktion des  $\text{RbOH}$  durch Al.

<sup>5</sup> ERDMANN und KÖTHNER, *Ann.* **294**, 56. Reduktion des  $\text{RbOH}$  durch Mg.

<sup>6</sup> GRAEFE und ECKHARDT, *Z. anorg. Chem.* **22** (1900), 159. Reduktion des  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  durch Mg.

<sup>7</sup> HACKSPIEL, *Compt. rend.* **141** (1905), 106. Reduktion des  $\text{RbCl}$  durch Al.

<sup>8</sup> GREENWOOD, *Proc. Roy. Soc. London* [A] **82** (1909), 396.

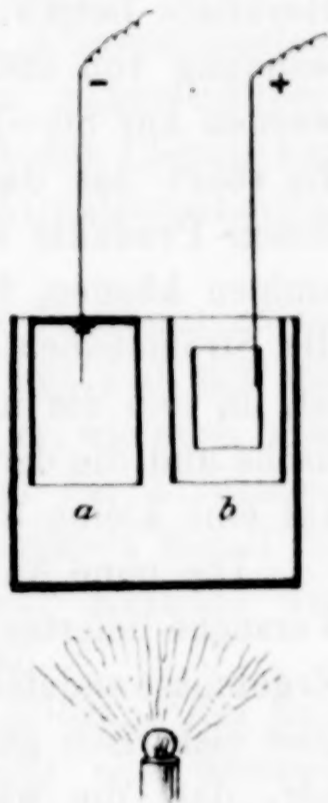
<sup>9</sup> RUFF, *Ber.* **1905**, 3602.

winnen. Das verwandte schmelzflüssige Kaliumhydroxyd läßt sich mit sehr gutem Erfolg zerlegen, wenn man nach R. LORENZ und CLARK<sup>1</sup> die Kathode mit einem Magnesitdiaphragma umgibt, mit einer kleinen Abänderung — Anwendung eines zweiten anodischen Diaphragmas — läßt sich nach der LORENZschen Methode auch das Rubidium gewinnen, wie das im folgenden beschrieben wird.

### Die Ausführung der Elektrolyse.

Der hohe Preis der Rubidiums Salze gestattete nur eine Elektrolyse in kleinem Maßstabe. Das Ätزرubidium, etwa 100 g, wurde in einem Nickelbecher eingeschmolzen und in diesem dann — wie aus der beiliegenden Figur ersichtlich — die beiden Magnesitzylinderchen untergebracht. Der als kathodisches Diaphragma dienende Magnesitzylinder ist oben geschlossen, durch eine 3 mm weite Öffnung geht der 2 mm starke Kathodeneisendraht hindurch, der am unteren Ende plattgeschlagen ist, da er gleichzeitig den Magnesitzylinder halten soll. Als anodisches Diaphragma dient eine eiserne Zylinderfläche, die nur wenig in die Schmelze eintaucht, diese Anordnung soll eine möglichst leichte und schnelle Entweichung des abgeschiedenen Sauerstoffs besorgen. Die angewandten Magnesittiegel — von den Veitscher Magnesitwerken A.-G. gütigst überlassen — waren 3 cm hoch und 1.5 cm weit. Die obere Durchbohrung des kathodischen Zylinders ist zweckmäfsig etwas weiter als die Elektrode — denn nach Einschaltung des Stromes entwickelt die Schmelze in den ersten Minuten reichlich Wasserstoff. Kann jetzt dieser den Magnesitzylinder nicht durch die obere Öffnung verlassen, so bricht er sich durch die Schmelze Bahn und gefährdet bei diesem turbulenten Vorgange die ganze Anordnung — nach einigen Minuten stopft man dann die kleine Öffnung mit etwas Magnesitpulver zu.

Nach beendeter Elektrolyse stellte man den Nickelbecher in einen Exsikkator, liefs ihn möglichst schnell erkalten und zerschlug



<sup>1</sup> R. LORENZ und CLARK, *Z. f. Elektrochem.* 9, 269 und Elektrolyse geschmolzener Salze I, S. 38.

dann die Schmelze, wodurch der Magnesitzylinder, der das Rubidium eingeschlossen hielt, zum Vorschein kam. Es entzündet sich jedoch das Rubidium schon bei Zimmertemperatur momentan an der Luft, es wurde deshalb der Magnesitzylinder vor dem Zerschlagen auf die Temperatur einer Chlorcalcium-Kältemischung gebracht durch Eintauchen in Pyridin, das diese Temperatur hatte. Die Ausbeute betrug 28.6%, ein anderes Mal 32.7% bei einer Elektrolysendauer von  $\frac{3}{4}$  Stunden und bei einer angewandten Stromstärke von 5 Amp., die einer kathodischen Stromdichte von etwa 0.5 Amp. pro Quadratmillimeter entspricht.

Eine Elektrolyse in etwas größerem Maßstabe würde bessere Resultate liefern; auch die Elektrolyse des Ätzkalis liefert bei Anwendung von 500—1000 g Substanz eine Ausbeute von 50—60%, werden nur 80—100 g zerlegt, so ist das Ergebnis viel ungünstiger. Es rührt das davon her, daß sich die an den Polen ausgeschiedenen Produkte sehr schnell im kleinen Schmelzgefäße wieder vereinigen können, ferner daß die Temperatur der Schmelze, von der die Stromausbeute in hohem Maße abhängt, schwerer regulierbar ist, da sich die innerhalb der Zelle auftretende Wärme — die Joulesche und die der Wiedervereinigung der Reaktionsprodukte — sich auf eine kleine Salzmenge verteilt.

Die ohne Anwendung eines anodischen Diaphragmas gemachten Versuche lieferten eine schlechte Ausbeute. Mit gleichfalls schlechten Ergebnissen endeten die Versuche — auch die der Ätzkalielektrolyse —, eine elektrisch geheizte Schmelze zu zerlegen; es rührt das davon her, daß die während der Elektrolyse in der Zelle auftretenden größeren Wärmemengen sich kaum an die Umgebung ableiten lassen, wenn sich die Schmelze in einem elektrischen Ofen befindet. Heizt man dagegen mit einer Flamme, so läßt sich die Temperatur der Schmelze schnell regulieren. Die richtige Temperaturregulierung verlangt allerdings eine gewisse Übung und man wird zweckmäßiger erst Kaliumhydroxydelektrolysen mit derselben Anordnung ausführen, bevor man das Ätزرubidium zerlegt.

#### Die Ursachen der Stromverluste.

Die Ursachen der Stromverluste bei der Rubidiumhydroxydelektrolyse sind:

1. Die vorzügliche Sauerstoffübertragung der Schmelze.
2. Die Auflösung des abgeschiedenen Metalles in der Schmelze.
3. Die Reaktion  $\text{RbOH} + \text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ .

Die Hauptursache ist die vorzügliche Sauerstoffübertragung des geschmolzenen RbOH, welche die des Ätzkalis noch stark übersteigt. Man überzeugt sich davon am besten, wenn man zu einer wasserklaren im Silbertiegel in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzenen RbOH-Schmelze Luft zutreten läßt, es färbt sich dann die Schmelze momentan violett; eine NaOH-Schmelze bleibt unter denselben Bedingungen längere Zeit hindurch klar und auch die KOH-Schmelze trübt sich nur mit einer geringeren Geschwindigkeit.

Auf die vorzügliche Sauerstoffübertragung des KOH haben LE BLANC und BRODE<sup>1</sup> hingewiesen und gezeigt, daß eine elektrolysierte KOH-Schmelze sich in der anodischen Gegend so verhält, wie eine mit Superoxyd versetzte Ätznatronschmelze. Auch seine industrielle Verwendung beim Aufschließen von Chromeisenstein verdankt die Ätzkalischmelze ihrer vorzüglichen Sauerstoffübertragung, wie aus der diesbezüglichen Patentschrift der Chemischen Fabrik in Billwärd<sup>2</sup> hervorgeht, kommt der Ätznatronschmelze dieselbe Fähigkeit nicht zu.

Die kräftige Sauerstoffübertragung der Ätزرubidiumschemelze hat zur Folge, daß der Sauerstoff zur Kathode dringt und sich mit dem ausgeschiedenen Metall vereinigt. Es liegen hier, wie auch beim Kaliumhydroxyd die Verhältnisse umgekehrt wie bei der Ätznatron-elektrolyse,<sup>3</sup> im letzteren Falle geht mehr das aufgelöste Metall zur Anode, in den ersteren Fällen der Sauerstoff zur Kathode und vereinigt sich mit dem dort ausgeschiedenen Metall.

Die zweite Ursache der Stromverluste, die Auflösung des ausgeschiedenen Metalles in der Schmelze, spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die einstündige Erhitzung von Rubidium mit RbOH bei 360° hatte keine Auflösung zur Folge, dagegen macht sich bei dieser Temperatur bereits die Reaktion  $\text{RbOH} + \text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$  bemerkbar. Eine der letzteren entsprechende Reaktion findet zwischen Natrium und NaOH bei dieser Temperatur nicht statt, sie macht sich, wie neuerdings LE BLANC und BERGMANN<sup>4</sup> gezeigt haben, erst bei 450° bemerkbar. Der Zusammenhang zwischen Auflösung der Alkalimetalle in Ätzalkalien und der Reaktion  $\text{MeOH} + \text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$  wird an anderer Stelle ausführlich besprochen, hier sei nur darauf hingewiesen, daß es sich

<sup>1</sup> LE BLANC und BRODE, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 719.

<sup>2</sup> D.R.P. 163814 (1904).

<sup>3</sup> G. v. HEVESY, *Z. f. Elektrochem.* 15 (1909), 530.

<sup>4</sup> LE BLANC und BERGMANN, *Ber.* (1909), 4728.

um umkehrbare Gleichgewichte handelt und dafs obige Reaktion von links nach rechts endotherm verläuft. Dafs es sich hier um eine grofse endotherme Wärmetönung<sup>1</sup> handelt, geht aus den Zahlen der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Wärmetönung der Reaktion $\text{MeOH} + \text{Me} = \text{Me}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ in cal	
NaOH	-11280
ROH	-9370
RbOH	-7440
CsOH	-4170

Aus diesen Zahlen ist auch ersichtlich, dafs die negative Reaktionswärme in der Reihenfolge NaOH, ROH, RbOH, CsOH abnimmt, woraus man mit grofser Wahrscheinlichkeit schliessen kann, dafs auch die Temperatur, bei welcher die obige Reaktion merklich wird, in derselben Reihenfolge abnimmt, dafs sie also beim Ätznatron am höchsten liegt.

#### Schmelzpunkt und Dichte des Rubidiumhydroxyds.

Da weder Schmelzpunkt noch Dichte des Rubidiumhydroxyds bekannt sind, wurden sie bei dieser Gelegenheit ermittelt.

Dichte (11°): 3.203,

Schmelzpunkt:  $301 \pm 1^\circ$ .

Schmelzwärme aus der Abkühlungskurve berechnet: 15.8 cal pro Gr.

#### Darstellung von rubidiumreichen RbNa- und RbK-Legierungen.

Viel wohlfeiler und einfacher als die des reinen Rubidiums gestaltet sich die Darstellung von an Rubidium sehr reichen NaRb- und KRb-Legierungen. Diese werden erhalten durch die Einwirkung von Na bzw. K auf das geschmolzene, wasserfreie Hydroxyd.<sup>2</sup> Man setzt zum Ätznatron in einer Stickstoffatmosphäre, etwa mit Hilfe einer VIKTOR MEYERSchen Fallvorrichtung das Natrium zu, wobei die RbNa-Legierung momentan entsteht. Eine andere Darstellungsmethode besteht im Zusammenschmelzen von wasserfreiem RbOH mit dem Natrium in einer luftdicht geschlossenen Nickelröhre oder

<sup>1</sup> FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* [8] 9, 139.

<sup>2</sup> Über die Einwirkung von Na auf KOH siehe SAUBERT, *Ber.* 3 (1908), 4110 und G. v. HEVESY, Dissertation, Freiburg 1908.

noch einfacher in einer Patronenhülse aus Messing.<sup>1</sup> Da die entstandene Legierung sich an der Luft momentan entzündet, kühlt man zweckmässig die gesamte Apparatur in einer Kältemischung und entfernt erst dann die entstandene Legierung. Es lassen sich auf dieser einfachen Art nahe 80% Rubidium enthaltende RbNa-Legierungen gewinnen. Auf dieselben Weise<sup>2</sup> gewinnt man an Cäsium sehr reiche CsNa-Legierungen.

### Zusammenfassung.

Metallisches Rubidium läßt sich durch Elektrolyse des geschmolzenen Rubidiumhydroxyds nach der LORENZschen Methode der Kaliumdarstellung — Anwendung eines kathodischen Magnesitdiaphragmas — gewinnen, wenn man auch die Anode mit einem Magnesitzylinder umgibt. Die Ausbeute beträgt 30%.

Die Hauptursache des Stromverlustes ist die vorzügliche Sauerstoffübertragung der Schmelze, auch die weiteren Ursachen der Verluste wurden besprochen.

Schmelzpunkt, Schmelzwärme und Dichte des RbOH wurden ermittelt und eine einfache Methode angegeben, rubidiumreiche RbNa- bzw. RK-Legierungen darzustellen.

<sup>1</sup> Näheres G. v. HEVESY l. c.

<sup>2</sup> Auch die Einwirkung von Na bzw. K auf Rubidiumhalogene liefert RbNa bzw. RbK-Legierungen, doch ist das Arbeiten mit den niedrig schmelzenden Hydroxyden viel handlicher.

Zürich, Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie des eidg. Polytechnikum, März 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1910.

## Zur Kenntnis einiger komplexer Metallkationen.

Von

W. HERZ.

Gelegentlich einer Durcharbeitung der Chemie der Silberverbindungen kam ich auf den Gedanken, einige Versuche über die Zusammensetzung der gelösten Silberammoniaksalze in der Weise anzustellen, daß ich diejenige Menge Silbersalzlösung bestimmte, die gerade nötig war, um in einer Ammoniaklösung eben einen bleibenden Niederschlag von Silberoxyd zu liefern. Ich hatte zunächst Bedenken, ob es möglich sein würde, diesen Punkt einigermaßen genau zu beobachten, konnte mich aber bald davon überzeugen, daß man das erste Auftreten des bleibenden Niederschlages ganz scharf festzustellen vermag: ich liefs bei Zimmertemperatur zu Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalt in engen Standflaschen aus einer Bürette titrierte Silberlösung tropfenweise fließen, bis gerade eine dauernde Trübung erzeugt war. Meine Versuche lieferten die folgenden Ergebnisse:

2 ccm Ammoniaklösung 4.8 norm. entsprechen 8.8 ccm Silbernitratlösung 0.52 norm.. Auf 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  kommen 2.09 Mol  $\text{NH}_3$ .

4 ccm Ammoniaklösung 2.35 norm. entsprechen 8.5 ccm Silbernitratlösung 0.52 norm. Auf 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  kommen 2.12 Mol  $\text{NH}_3$ .

10 ccm Ammoniaklösung 0.94 norm. entsprechen 8.5 ccm Silbernitratlösung 0.52 norm. Auf 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  kommen 2.12 Mol  $\text{NH}_3$ .

Diese Werte, welche auf die Formel des komplexen Kations  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  deuten, sind eine einfache Bestätigung der das gleiche Resultat liefernden Untersuchungen verschiedener Forscher, von denen ich ganz besonders BODLÄNDER<sup>1</sup> nennen möchte.

Dem Ammoniaksilberkomplexbation entsprechen in der Zusammensetzung nach EULER<sup>2</sup> die Silbermethyamin- und -äthylamin-komplexe. Für den Zweck meiner Untersuchung stellte ich die folgenden Versuche an:

2 ccm Methyaminlösung 2.71 norm. entsprechen 4.4 ccm Silbernitratlösung 0.52 norm. Auf 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  kommen 2.35 Mol  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ .

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 730; 39, 597.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 1854. 2878.

2 ccm Äthylaminlösung 2.18 norm. entsprechen 3.8 ccm Silbernitratlösung 0.52 norm. Auf 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  kommen 2.2 Mol  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

4 ccm Äthylaminlösung 1.09 norm. entsprechen 3.8 ccm Silbernitratlösung 0.52 norm. Auf 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  kommen 2.2 Mol  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Diese Werte stehen in Übereinstimmung mit den EULERSchen Ergebnissen und bestätigen die Komplexformeln  $1\text{Ag } 2\text{Amin}$ . Will man den Differenzen, welche ich bei meinen Titrationen von dem Verhältnis 1:2 gefunden habe, noch einen quantitativen Wert beimesen, so muß man folgern, daß die Beständigkeit des Methylaminsilberkomplexes gemäß dem größeren Basenüberschuß geringer ist als die der Ammoniak- und Äthylaminsilberkationen. Auch dieser Schluß entspricht den Angaben, die EULER gemacht hat.

Nach diesen Ergebnissen lag es nahe, noch andere Ammoniakkomplexbildende Metalle in gleicher Weise zu untersuchen. Ich wählte zu diesem Zwecke zunächst das Kupfersulfat, das — wie wohl endgültig durch HANTZSCH<sup>1</sup> und DAWSON<sup>2</sup> nachgewiesen ist — Komplexe von der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  bildet. Leider ist aber hier der Punkt, bei dem durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu einer Ammoniaklösung gerade ein Hydroxydniederschlag aus der blauen Lösung sich abzuschcheiden beginnt, nur ganz unscharf zu erkennen, so daß jeder Versuch nur wenig Anspruch auf Genauigkeit erheben kann. Doch glaube ich, daß die leidliche Übereinstimmung unter den von mir angestellten Versuchen als eine Bestätigung der Komplexformel  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  anzusehen ist.

5 ccm Ammoniaklösung 5 norm. entsprechen 6.5 ccm Kupfersulfatlösung 1 norm. Auf 1 Mol  $\text{CuSO}_4$  kommen 3.84 Mol  $\text{NH}_3$ .

2 ccm Ammoniaklösung 4.7 norm. entsprechen 2.5 ccm Kupfersulfatlösung 1 norm. Auf 1 Mol  $\text{CuSO}_4$  kommen 3.76 Mol  $\text{NH}_3$ .

4 ccm Ammoniaklösung 2.5 norm. entsprechen 2.5 ccm Kupfersulfatlösung 1 norm. Auf 1 Mol  $\text{CuSO}_4$  kommen 4 Mol  $\text{NH}_3$ .

10 ccm Ammoniaklösung 1 norm. entsprechen 2.4 ccm Kupfersulfatlösung 1 norm. Auf 1 Mol  $\text{CuSO}_4$  kommen 4.17 Mol  $\text{NH}_3$ .

Ähnliche Versuche mit Zink-, Cadmium- und Nickelsalzen lieferten so wenig scharfe Endpunkte der Salzzusätze zum Ammoniak, daß ich auf die Wiedergabe dieser Bestimmungen verzichte.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4328.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 270.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 2. April 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1910.

## Nachtrag

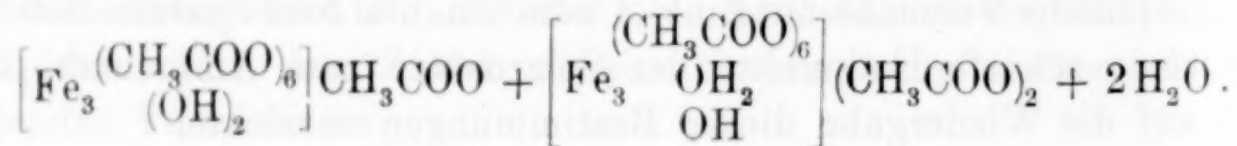
zu unserer Abhandlung „Über Ferriacetate“ usw. (sehr einfache Darstellung eines kristallisierten Ferriacetats).

Von

R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN.

Als Nachtrag zu unserer Abhandlung „Über Ferriacetate“<sup>1</sup> usw. möchten wir mitteilen, daß man ein sehr schön kristallisierendes Ferriacetat auf einfache Weise<sup>2</sup> und in vorzüglicher Ausbeute erhält, indem man eine konz. Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid und 3 Mol. Natriumacetat (z. B. 27.1 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 40.0 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 110—130 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) langsam verdunsten läßt. Man findet nach einiger Zeit die Wandungen des Gefäßes bedeckt mit sehr schönen, tief dunkelroten, dicken, gerade abgeschnittenen Prismen von rhombischem oder 6 seitigem Querschnitt. Zuweilen findet man auch große Platten desselben Querschnittes aufeinander geschichtet. Da die Lösung, aus der das Acetat sich ausscheidet, reich an Chlornatrium ist, ist es durch kleine Mengen dieses Salzes verunreinigt (s. u. bei den Analysen).

Die konz. wässrige Lösung des Salzes gibt mit Natriumplatinchlorid das charakteristische, orangerote Chloroplatinat<sup>3</sup> der Hexaacetato-triferribase. Das Salz erwies sich als eine Verbindung von je 1 Mol. Mono- und Biacetat dieser Base, welche wir sowohl in der roten Ferrichlorid-Natriumacetatlösung, als in allen Lösungen von Ferrihydroxyd in Essigsäure und den aus diesen Lösungen isolierten kristallisierten Ferriacetaten nachgewiesen haben. Dem Salz kommt folgende Formel zu:

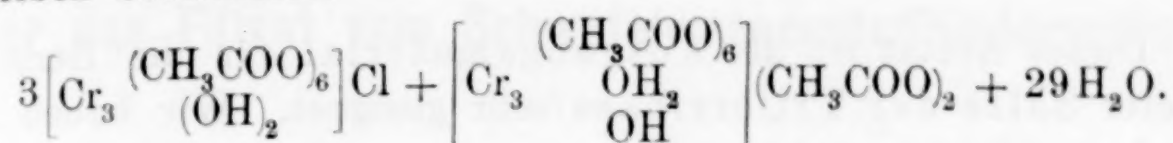


<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 66 (1910), 157.

<sup>2</sup> Bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden von kristallisierten Ferriacetaten mußte man von kalt ausgewaschenem Ferrihydroxyd ausgehen, dessen Bereitung viel Zeit in Anspruch nimmt.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3889.

Derartige Doppelverbindungen von Salzen solcher Basen kommen nicht selten vor. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit P. DINCKELACKER<sup>1</sup> eine Verbindung von 3 Mol. des Chlorids der der obigen Eisenbase analogen Chrombase mit 1 Mol. Biacetat derselben beobachtet:



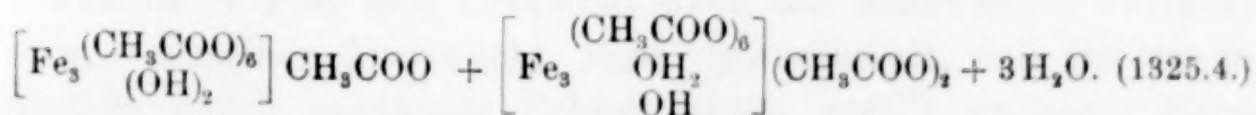
Und ferner erhielten wir durch Einwirkung von Lithiumchlorid auf das obige Ferriacetat ein ähnliches Doppelchlorid der Ferribase (s. unten).

Wir hatten in der Abhandlung „Über Ferriacetate“ usw. die Angabe gemacht, daß in den roten Lösungen, welche durch Vermischen von Eisenchlorid- und Natriumacetatlösung entstehen, hauptsächlich das Monoacetat der Triferribase enthalten sei. Da wir jetzt ein Acetat aus dieser Lösung erhalten haben, das aus je 1 Mol. Monoacetat und Biacetat besteht, muß man schließen, daß sich neben dem Monoacetat in den konz. Lösungen jedenfalls auch Biacetat befindet. Dieses ist selbstverständlich auch in den roten Lösungen von Ferrihydroxyd in überschüssiger Essigsäure enthalten.

#### Analyse.

Wie oben erwähnt, ist das so dargestellte Acetat mit etwas Chlornatrium verunreinigt. Wir haben durch Bestimmung des Chlors und des Natriums bei zwei Darstellungen den Gehalt an Chlornatrium zu rund 2 % gefunden.

- |      |          |          |           |           |                            |                         |            |                          |   |            |
|------|----------|----------|-----------|-----------|----------------------------|-------------------------|------------|--------------------------|---|------------|
| I.   | 0.6081 g | Substanz | lieferten | 0.2115 g  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$    | und                     | 0.0126 g   | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | = | 0.67 % Na. |
|      | 0.3576 g | „        | verbr.    | 19.87 ccm | $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH  | (Essigsäurebestimmung). |            |                          |   |            |
|      | 0.6306 g | „        | lieferten | 0.0392 g  | $\text{AgCl}$              | =                       | 1.54 % Cl. |                          |   |            |
| II.  | 0.4585 g | „        | „         | 0.1630 g  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$    | und                     | 0.0134 g   | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | = | 0.95 % Na. |
|      | 0.4051 g | „        | verbr.    | 22.9 ccm  | $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH. |                         |            |                          |   |            |
|      | 0.3511 g | „        | „         | 19.73 ccm | $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH. |                         |            |                          |   |            |
|      | 0.6256 g | „        | lieferten | 0.0285 g  | $\text{AgCl}$              | =                       | 1.13 % Cl. |                          |   |            |
| III. | 0.5659 g | „        | „         | 0.1982 g  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  |                         |            |                          |   |            |
|      | 0.3314 g | „        | verbr.    | 18.45 ccm | $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH. |                         |            |                          |   |            |



<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3012.

Berechnet für das Salz mit 2 % NaCl:		Gefunden:		
		I	II	III
Fe	24.77	24.3	24.9	24.5
CH <sub>3</sub> COO	65.45	65.6	66.7 66.3	65.7

Für das reine Salz sind berechnet: 25.28 % Fe und 66.79 % CH<sub>3</sub>COO.

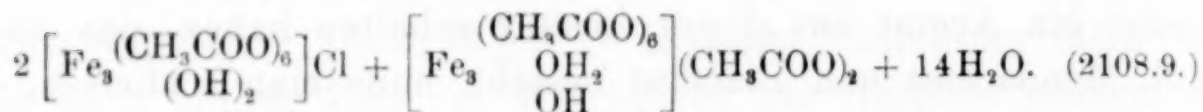
Dieses Acetat ist als Ausgangsmaterial für die Bereitung anderer Salze der Triferribase sehr geeignet. Wir haben z. B. mittels viel Lithiumchlorid<sup>1</sup> ein orangerotes Salz erhalten, welches sich bei der Analyse als eine Verbindung von 2 Mol. des Chlorids mit 1 Mol. Biacetat der Base erwies. Es bildet gerade abgeschnittene Prismen von rhombischem Querschnitt.

#### Analyse.

0.3712 g Substanz lieferten 0.1262 g Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

0.4366 g „ verbr. 20.34 ccm <sup>1</sup>/<sub>5</sub>-norm. NaOH.

0.5457 g „ lieferten 0.0740 g AgCl.



Ber.: Fe 23.83 CH<sub>3</sub>COO 55.97 Cl 3.36.

Gef.: Fe 23.78 CH<sub>3</sub>COO 55.0 Cl 3.36.

<sup>1</sup> Vgl. die Darstellung des Nitrats, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3890.

*Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 8. April 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1910.

## Über das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag.

Von

JULIUS PETERSEN.

Zur qualitativen Untersuchung des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag existieren bereits so viele Methoden, daß man es als wenig zweckmässig ansehen konnte, die Anzahl derselben zu vermehren. Auf der anderen Seite zeigen eben die vielen Methoden, die in Vorschlag gebracht worden sind, daß man nicht durchwegs mit denselben zufrieden ist. Ich habe deshalb gelegentlich einer Revision der hier im Laboratorium benutzten, tabellarischen Übersicht über den Gang der qualitativen Analyse eine Neubearbeitung dieses Gegenstandes vorgenommen und glaube eine bequeme und sichere Methode gefunden zu haben.

Was die gewöhnlichen Methoden unbequem macht, ist wohl besonders teils die dominierende und störende Rolle der Phosphorsäure, teils der Umstand, daß Calciumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd, selbst wenn Phosphorsäure nicht anwesend (oder durch irgend ein Mittel entfernt) ist, doch gefällt werden, aber nur partiell und jedesmal — den vorliegenden Verhältnissen gemäß — in höchst verschiedenem Grade, indem sie namentlich mit Ferri-, Aluminium- und Chromhydroxyd mitgerissen werden; endlich läßt bei mehreren Methoden auch die Sicherheit, womit kleine Mangan- und Chrommengen nachgewiesen werden können, etwas zu wünschen übrig.

Ich habe es nun versucht, verschiedene spezielle, meist wohlbekannte Methoden auf eine etwas andere Weise als gewöhnlich zusammenzustellen, und teils nach eigener Erfahrung, teils nach den Erfahrungen meiner Assistenten und endlich auch nach den bei den Übungen im Unterrichtslaboratorium gemachten Beobachtungen bewährt gefunden.

Tabelle A gibt eine Übersicht über das angewandte Verfahren. Wie aus derselben hervorgeht, wird vorausgesetzt, daß Barium und Strontium durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden. Ferner macht die Methode notwendig, daß die Alkalimetalle in einer besonderen Probe gesucht werden, ein Vorgang, der unter anderem den Vorteil

bietet, daß man den Nachweis der Alkalimetalle unabhängig von und gleichzeitig mit den übrigen Untersuchungen durchführen kann, und deshalb auch hier im Laboratorium seit vielen Jahren praktiziert ist, obwohl es bisher nicht notwendig war.

### Tabelle A.

Untersuchung des Filtrats vom  $H_2S$ -Niederschlag nachdem Ba und Sr durch verdünnte Schwefelsäure gefällt sind.

(Man behandelt das Filtrat mit Natriumkarbonat, Natriumhydroxyd und Natriumsulfid:)

Rückstand I	Lösung I
CoS; NiS; FeS; MnS; ZnS; Cr(OH) <sub>3</sub> ; CaCO <sub>3</sub> ; MgCO <sub>3</sub> . [Man löst in schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure (1:10)].	Al(OH) <sub>3</sub> .
Rückstand II	Lösung II
CoS; NiS.	FeCl <sub>2</sub> ; MnCl <sub>2</sub> ; ZnCl <sub>2</sub> ; CrCl <sub>3</sub> ; CaCl <sub>2</sub> ; MgCl <sub>2</sub> . (Man erhitzt einen Augenblick zum Sieden mit Natriumkarbonat u. Natriumhydroxyd.)
Rückstand III	Lösung III
Hydroxyde u. Karbonate von Fe; Mn; Cr; Ca; Mg. (Behandlung mit Natriumperoxyd.)	Zn(OH) <sub>2</sub> .
Rückstand IV	Lösung IV
Fe(OH) <sub>3</sub> ; MnO <sub>2</sub> , aq; CaCO <sub>3</sub> ; MgCO <sub>3</sub> . (Man löst in heißer „Essigsäure“.)	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .
Rückstand V	Lösung V
MnO <sub>2</sub> , aq; Fe(OH) <sub>3</sub> .	CaAc <sub>2</sub> ; MgAc <sub>2</sub> .

### Bemerkungen zu Tabelle A.

Das Filtrat vom Schwefelsäureniederschlag (Barium- und Strontiumsulfat) zu etwa 30 ccm eingedampft, versetzt man mit festem Natriumkarbonat in kleinem Überschuß, hierauf mit 5—10 ccm Natriumhydroxydlösung und erwärmt. Entweicht hierdurch Ammoniak, so wird so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr wahrnehmbar ist. Nun wird Natriumsulfidlösung zugesetzt in möglichst kleinem Überschuß (gewöhnlich genügt 5—10 ccm einer 10%igen Lösung); die Erwärmung wird einige Minuten fortgesetzt, doch ohne bis zum Sieden zu erhitzen, dann wird filtriert.

Lösung I. Man säuert mit Salzsäure an, übersättigt mit Ammoniak und erwärmt bis zum Sieden. Weißer, gallertartiger Niederschlag zeigt dann Aluminium an.

Rückstand I. Die schwefelwasserstoffhaltige Salzsäure stellt man sich am leichtesten aus Salzsäure (1:10) und ein paar Kubikzentimeter Natriumsulfidlösung her.

Rückstand II. Man löst in wenig Königswasser, dampft zur Trockene ein und nimmt in wenig Wasser auf. Die Lösung kann nun auf manche Weisen auf Kobalt und Nickel geprüft werden, z. B.: 1. Man versetzt die Hälfte der Lösung mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure (1:1) und ebensoviel 50%iger Essigsäure; man fällt dann mit einer gesättigten Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol in 50%iger Essigsäure; ein scharlachroter Niederschlag zeigt Kobalt an. 2. Man versetzt die andere Hälfte der Lösung so lange mit Kaliumcyanidlösung, bis der sogleich entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, setzt noch ein paar Kubikzentimeter Natriumhydroxydlösung hinzu und gießt nun diese Lösung in das drei- bis vierfache Volumen einer heißen Bromnatronlösung (aus Bromwasser und Natriumhydroxydlösung frisch dargestellt); eine schwarze Fällung zeigt Nickel an.

Lösung II. Nachdem man zuerst den Schwefelwasserstoff vollständig ausgekocht hat, versetzt man mit festem Natriumkarbonat und Natriumhydroxydlösung wie schon einmal beschrieben.

Lösung III. Man versetzt mit Natriumsulfidlösung; ein weißer Niederschlag zeigt Zink an.

Rückstand III. Man übergießt den Rückstand in einer kleinen Porzellanschale mit etwa 20—30 ccm Wasser, versetzt mit etwa 1 g Natriumperoxyd, erwärmt bis zum Sieden und kocht einen Augenblick.

Lösung IV. Schon die gelbe Farbe zeigt Chrom als Natriumchromat an; man kann ferner die Lösung mit Essigsäure ansäuern und mit Bleiacetat versetzen; ein gelber Niederschlag von Bleichromat wird dann bei Anwesenheit von Chrom gefällt.

Rückstand IV. Die „Essigsäure“, die hier benutzt werden soll, ist 5%ige Essigsäure mit einem Inhalt von 5% Natriumphosphat; durch die Anwendung einer solchen phosphathaltigen Essigsäure vermeidet man, daß Ferrihydroxyd in Lösung geht.

Lösung V. Man versetzt die erwärmte Lösung mit Ammoniumoxalatlösung; ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Calcium an.

Ist Calcium anwesend, so kocht man einige Augenblicke und filtriert; dann übersättigt man das heiße Filtrat mit Ammoniak, wodurch allmählich ein kristallinischer Niederschlag gebildet wird, wenn Magnesium anwesend ist.

Rückstand V. Man versetzt etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure (1:4) mit ganz wenig Natriumperoxyd und gießt sofort diese Lösung auf den sich auf dem Filter befindenden Rückstand. Hierdurch löst sich Mangansuperoxyd als Manganonitrat, das Ferrihydroxyd als Ferrinitrat. Die Lösung wird nun so lange gekocht, bis alles Wasserstoffsuperoxyd zerstört ist, dann mit Wasser stark verdünnt.

Etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure (1:2) werden mit einem Spatel voll Bleisuperoxyd oder Mennige zum Sieden erhitzt, dann gibt man tropfenweise die Lösung hinzu. Eine sofort einsetzende starke Rotfärbung zeigt Mangan an.

Bei größeren Mengen Eisen löst sich der Rückstand V nicht vollständig bei der oben beschriebenen Behandlung; man löst dann den zurückgebliebenen Rest in Salzsäure. Das Eisen wird entweder in der salpetersauren oder in der salzsauren Lösung mit Kaliumferrocyanid nachgewiesen.

Soll Kobalt, Nickel und Chrom nicht gesucht werden, was z. B. hier bei gewissen Anfängerübungen der Fall ist, so vereinfacht dieses den Vorgang sehr, wie nachstehende Tabelle B zeigt.

Tabelle B.

Untersuchung des Filtrats vom  $H_2S$ -Niederschlag, nachdem Ba und Sr durch verdünnte Schwefelsäure gefällt sind und unter der Voraussetzung, daß Co, Ni und Cr abwesend sind.

(Man behandelt das Filtrat mit Natriumkarbonat, Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd:)

Rückstand I		Lösung I	
$Fe(OH)_3$ ; $MnO_2$ , aq; $CaCO_3$ ; $MgCO_3$		$Zn(OH)_2$ ; $Al(OH)_3$ .	
(Man löst in heißer „Essigsäure“.)		(Man fällt mit Natriumsulfid.)	
Rückstand II	Lösung II	Rückstand III	Lösung III
$Fe(OH)_3$ ; $MnO_2$ , aq.	$CaAc_2$ ; $MgAc_2$ .	$ZnS$ .	$Al(OH)_3$ .

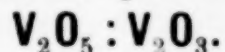
Diese Tabelle braucht keinen Kommentar, wenn nur bemerkt wird, daß Rückstand I identisch mit Rückstand IV, Tabelle A ist, Rückstand II mit Rückstand V und Lösung II mit Lösung V.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1910.

## Über das Atomgewicht des Vanadins. II.

Der Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids und das Verhältnis



Von

WILHELM PRANDTL und BENNO BLEYER.

Wir haben bisher<sup>1</sup> den Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids in zwei Versuchsreihen zu ermitteln versucht und zu  $61.3095 \pm 0.0158$  und  $61.3696 \pm 0.0098$  Teilen Chlor in 100 Teilen  $\text{VOCl}_3$  gefunden. Da die Resultate der beiden Reihen stärker voneinander differieren, als wir erwartet hatten, wäre es eigentlich unsere Aufgabe gewesen, noch weitere Versuche anzustellen. Wegen des beginnenden Semesters und der damit verbundenen Unruhe im Laboratorium mußten wir jedoch unsere Untersuchung für längere Zeit abbrechen. Wir haben aber nunmehr eine dritte Versuchsreihe mit acht Analysen unter den gleichen Bedingungen wie früher, aber mit größeren Mengen Vanadinoxytrichlorid ausgeführt. Zu den Ergebnissen dieser Arbeit, die aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich sind, ist folgendes zu bemerken:

Analyse 1 wird verworfen, da sie nur dazu gedient hatte, die Waschflüssigkeiten für die übrigen zu liefern. Es wurden diesmal 12 Waschflüssigkeiten von je 200—250 ccm angewendet. In allen Fällen enthielten die beiden letzten Waschwässer noch keine Spur Salpetersäure.

Die Chlorsilberniederschläge der Analysen 1—4 enthielten geringe Mengen von Vanadinsäure; es war zur Reduktion zu wenig Zink zugesetzt worden und die Lösungen enthielten deshalb noch viel fünfwertiges Vanadin, wohl in Form von kolloidaler Vanadinsäure, die durch das ausfallende Chlorsilber teilweise mitgerissen wurde. Die Niederschläge waren gelblichweiß und veränderten ihre Farbe auch beim Auswaschen nur wenig. Ihr Vanadiningehalt verursachte beim Schmelzen einen größeren Gewichtsverlust und beeinflusste deshalb das Endresultat nur wenig, weil für die vorhandene Vanadinsäure

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 65 (1909), 152—165.

## III. Reihe.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Gewicht der Kügelchen + VOCl <sub>3</sub> in Luft	11.78858	9.97614	9.93230	9.87205	10.59550	11.09787	13.51025	8.46306
Gewicht d. Glases in Luft	3.22044	2.73177	2.92647	2.98108	2.82310	2.68300	2.85416	2.92582
Gew. des VOCl <sub>3</sub> in Luft Vakuumkorrektion	8.56814 0.00424	7.24437 0.00359	7.00583 0.00347	6.89097 0.00341	7.77200 0.00385	8.41487 0.00417	10.65609 0.00528	5.53724 0.00274
Gew. d. VOCl <sub>3</sub> im Vakuum	8.57238	7.24796	7.00930	6.89438	7.77585	8.41904	10.66137	5.53998
Übergew. d. leeren Gooch- tiegel üb. d. Tara, in Luft	2.79000	0.66359	0.77162	0.20935	0.22333	0.48584	0.01087	0.33085
Übergew. d. Goochtiegl. + AgCl über d. Tara, in Luft	23.98993	18.67135	18.16091	17.31535	19.49369	21.35260	26.43893	14.06626
Gew. d. Chlorsilbers in Luft Filterasche	21.19993 -0.00009	18.00776 -0.00009	17.38929 -0.00009	17.10600 -0.00009	19.27036 -0.00009	20.86676 -0.00009	26.42806 -0.00009	13.73541 -0.00009
Gewichtsverl. b. Schmelzen Vakuumkorrektion	-0.00900 +0.00150	-0.01660 +0.00128	-0.00864 +0.00123	-0.01092 +0.00121	-0.00327 +0.00136	-0.00261 +0.00148	-0.00285 +0.00187	-0.00137 +0.00097
Gew. d. AgCl im Vakuum	21.19234	17.99235	17.38179	17.09620	19.26836	20.86554	26.42699	13.73492
100 Tle. AgCl entsprechen Teilen VOCl <sub>3</sub>	40.450	40.284	40.326	40.327	40.356	40.349	40.343	40.335
100 Tle. VOCl <sub>3</sub> enth. Tle. Cl (Ag = 107.880, Cl = 35.460)	61.157	61.411	31.347	61.344	61.301	61.311	61.321	61.333

die äquivalente Menge Chlor entwich. Das geschmolzene Chlorsilber war auch nach dem Erkalten mehr oder weniger gelblich gefärbt. Wir wollen deshalb die Resultate der Analysen 2, 3 und 4 im folgenden nicht berücksichtigen. Gegen die Analysen 5—8 läßt sich dagegen nichts einwenden. Ihre Werte liegen zwischen denen der ersten und zweiten Reihe.

Da nicht zu erwarten ist, daß weitere Analysen ein besseres Ergebnis liefern werden, wollen wir die Untersuchung über den Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids abschließen und die erhaltenen Resultate endgültig zusammenfassen. In der folgenden Tabelle sind die einwandfreien Analysenergebnisse, nach den angewandten Mengen des Vanadinoxytrichlorids geordnet, nochmals zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß die Einzelresultate von den angewandten Mengen  $\text{VOCl}_3$  im allgemeinen unabhängig sind; nur bei den kleinsten angewandten Mengen wurde ein niedrigerer Chlorgehalt gefunden, wohl weil hier die Zersetzung des  $\text{VOCl}_3$  durch unvermeidliche Spuren von Feuchtigkeit von relativ größerem Einfluß ist.

Reihe	Nr.	Angew. $\text{VOCl}_3$ in g	Gef. $\text{AgCl}$ in g	Cl in %
I	3	3.23175	8.00636	61.287
I	5	3.56589	8.83375	61.284
II	2	3.64470	9.04685	61.405
II	6	4.05060	10.04498	61.348
II	5	4.33158	10.74624	61.374
II	3	4.96088	12.30438	61.358
I	4	5.24732	13.01359	61.352
III	8	5.53998	13.73492	61.333
I	2	5.85234	14.50771	61.315
II	4	6.46766	16.04292	61.363
III	5	7.77585	19.26836	61.301
III	6	8.41904	20.86554	61.311
III	7	10.66137	26.42699	61.321
13 Analysen		73.74896	182.84259	61.3328

Daraus ergibt sich als Mittelwert mit dem mittleren Fehler für den Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids

$$61.3348 \pm 0.0087$$

und für das Atomgewicht des Vanadins

$$51.061 \pm 0.024.$$

### Das Verhältnis $V_2O_5 : V_2O_3$ .

Schon BERZELIUS hatte, um das Atomgewicht des Vanadins zu ermitteln, Vanadinsäure im Wasserstoffstrome reduziert und auch ROSCOE hat diese Reaktion zu dem gleichen Zwecke benutzt und unter der Voraussetzung, daß der Vanadinsäure die Formel  $V_2O_5$  und dem Reduktionsprodukte die Formel  $V_2O_3$  zukommt, für das Atomgewicht des Vanadins als Mittel aus vier Versuchen den Wert  $51.371 \pm 0.07$  (Minimum 51.257, Maximum 51.485) gefunden.

Prinzipiell läßt sich das Atomgewicht des Vanadins aus dem Verhältnis  $V_2O_3 : V_2O_5$  bei weitem nicht so genau bestimmen wie aus dem Chlorgehalte des Vanadinoxytrichlorids. Dies geht aus folgender Überlegung hervor: 1 Gewichtsteil des gefundenen Chlorsilbers bedeutet 0.4034 Teile  $VOCl_3$  und 0.1188 Teile Vanadin; 1 Gewichtsteil der gefundenen Gewichtsabnahme bei der Reduktion bedeutet 5.694 Teile  $V_2O_5$  und 3.194 Teile Vanadin. Es bedingt also der gleiche absolute Wägefehler bei dem Reduktionsversuche im Atomgewicht des Vanadins einen Fehler, der 27 mal größer ist, als der bei der Bestimmung des Chlorsilbers, oder man muß, unter der Voraussetzung, daß sich der Chlorgehalt ebenso genau bestimmen läßt als die Gewichtsabnahme bei der Reduktion, von vornherein mehr als 14 mal soviel  $V_2O_5$  anwenden als  $VOCl_3$ , um ein gleich sicheres Resultat zu erhalten. Die naheliegende Erwartung, daß die Versuchsfehler bei der Ermittlung des Verhältnisses  $V_2O_5 : V_2O_3$  geringer sein würden als die durch die Löslichkeit des Chlorsilbers, durch mechanische Verluste und die Empfindlichkeit des  $VOCl_3$  gegen Feuchtigkeit bedingten Fehler, traf nicht zu.

Wir haben verschiedene Anteile unseres reinsten Vanadinoxytrichlorids in eine mit zweimal destilliertem Wasser gefüllte Porzellanschale hereindestilliert. Das Reaktionsgemenge blieb mehrere Tage über Ätzkali stehen und wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde so oft mit Wasser durchfeuchtet und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen. Dann wurde er unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser auf einem Gasofen gelinde erhitzt, bis auch bei der so gesteigerten Temperatur keine Dämpfe von Chlorwasserstoff mehr entwichen.<sup>1</sup> Hierauf wurde der Rückstand in einer Platinschale einen Tag lang für sich und dann unter wiederholtem Befeuchten mit

<sup>1</sup> Die Glasur der vorher mit Salzsäure ausgekochten neuen Porzellanschale zeigte nach diesen Operationen keinerlei Veränderung.

reiner, frisch destillierter, konzentrierter Salpetersäure so hoch erhitzt, daß er eben nicht zum Schmelzen kam. Das so erhaltene amorphe Vanadinpentoxyd enthielt meist noch Spuren von Chlor, die erst entwichen, als es im Sauerstoffstrome im Platinschiffchen so lange zum Schmelzen erhitzt wurde, bis sein Gewicht konstant war. Ein Chlorgehalt des Vanadinpentoxyds macht sich bei der Reduktion im Wasserstoffstrome dadurch bemerkbar, daß das gebildete Wasser sauer reagiert und Spuren von Vanadin enthält. Es wurde deshalb bei den Reduktionen das entstandene Wasser stets auf seine Reaktion geprüft. In der beschriebenen Weise wurden etwa 70 g Vanadinpentoxyd in drei Anteilen dargestellt.

Zur Aufnahme des Vanadinpentoxyds bei den Reduktionen diente ein Platinschiffchen von 120 mm Länge, 15 mm Breite, 10 mm Höhe und ungefähr 13 g Gewicht. Ein ebensolches Platinschiffchen diente als Gegengewicht. Das Schiffchen mit dem  $V_2O_5$  bzw.  $V_2O_3$  wurde in weiten Röhren aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas in einem kleinen Verbrennungsofen bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Für sich unter den sonst gleichen Bedingungen mehrere Stunden lang abwechselnd im Sauerstoff- und Wasserstoffstrome erhitzt, veränderten die Platinschiffchen ihr Gewicht höchstens um 0.00001 g. Sie wurden aber durch die Volumänderung, die die Reduktion des  $V_2O_5$  zu  $V_2O_3$  begleitet, oft stark deformiert und bekamen nach mehrtägigem Glühen im Sauerstoff- und Wasserstoffstrome Risse.

Der zur Reduktion nötige Wasserstoff wurde aus reinstem KAHLBAUMSchen Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure in Kippapparaten entwickelt, zunächst mit alkalischer Bleilösung gewaschen, dann über eine glühende Kupferdrahtnetzspirale, durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, durch neutrale Silbernitratlösung und durch eine alkalische Kaliumpermanganatlösung geleitet, mit Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und schließlich noch über stückiges Kaliumhydroxyd geleitet. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und mit Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das Vanadinpentoxyd, welches längere Zeit im Sauerstoffstrome zum Schmelzen erhitzt worden war, kristallisierte in 5—10 cm langen, ungefähr 5 mm breiten, glänzenden braunroten Prismen, die in genügend dünner Schicht mit gelbbrauner Farbe vollkommen klar durchsichtig waren. Es ist in keiner Weise hygroskopisch und läßt sich auch an freier Luft mit aller Genauigkeit abwägen. Sein spezifisches Gewicht wurde mit Hilfe des Pyknometers in Benzol und

Toluol ermittelt. Vier Bestimmungen ergaben als Dichte bei 18° (bezogen auf Wasser von 4° und den leeren Raum) die Werte:

3.355 (in Benzol)

3.347 „

3.351 „

3.375 (in Toluol)

---

im Mittel 3.357.

Bei längerem Erhitzen des Vanadinpentoxyds über seinen Schmelzpunkt macht sich seine Eigenschaft, Platin zu benetzen, unangenehm bemerkbar; es überzieht allmählich das Platinschiffchen in sehr dünner Schicht auch auf dessen Außenseite. Bei allzulangem Erhitzen besteht deshalb die Möglichkeit, daß es an die Wandung des umgebenden Glasrohres gelangt. Dies ist allerdings bei unseren Versuchen nie der Fall gewesen.

Durch Wasserstoff wird Vanadinpentoxyd schon bei gelindem Erhitzen reduziert. Steigert man bei der Reduktion die Temperatur gleich anfangs allzu sehr, so bildet sich ein leicht schmelzbares Gemenge von Vanadinpentoxyd und niederen Vanadinoxyden, welches sich aufbläht und Blasen wirft; es besteht dann die Möglichkeit von Verlusten durch Verspritzen. Reduziert man zuerst bei niedriger Temperatur möglichst weit und steigert erst dann die Temperatur, so tritt keine Schmelzung mehr ein und das gebildete Vanadintrioxyd zeigt noch völlig die Struktur des Vanadinpentoxyds. Obwohl das spezifische Gewicht des Vanadintrioxyds höher ist, als das des Pentoxyds, so tritt bei der Reduktion doch unter Deformation des Platinschiffchens eine scheinbare Volumvergrößerung ein, weil das Vanadintrioxyd sehr porös ist.

Das Vanadintrioxyd,  $V_2O_3$ , ist ein anscheinend amorphes schwarzes Pulver und sieht etwa wie Holzkohlenpulver aus. Das spezifische Gewicht zweier verschiedener Proben bei 18°, bezogen auf Wasser von 4° und den leeren Raum, wurde mit Hilfe des Pyknometers in Toluol zu

4.887

4.852

---

im Mittel 4.870

gefunden. Schon bei gelindem Erhitzen an der Luft, besonders aber im Sauerstoffstrome, glüht  $V_2O_3$  lebhaft auf und geht in schmelzendes Pentoxyd über; indes muß man das Oxydationsprodukt noch stunden-

lang im Sauerstoffstrome zum Schmelzen erhitzen, ehe es allen Sauerstoff wieder aufgenommen hat und gewichtskonstant geworden ist. Wenn man frisch reduziertes Trioxyd noch nicht völlig erkaltet aus der Wasserstoffatmosphäre an die Luft bringt, so läuft es unter Oxydation zu Vanadintetroxyd  $V_2O_4$ , bzw.  $VO_2$ , blau an. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich  $V_2O_3$  an der Luft ziemlich rasch; dies macht sich sehr unangenehm bemerkbar, wenn man versucht, das im Wasserstoffstrome völlig erkaltete Trioxyd an freier Luft zu wägen. Das Gewicht von etwa 7 g  $V_2O_3$  nimmt ständig zu, in der ersten halben Stunde um ungefähr 1 mg, bei etwa zehnstündigem Stehen im Exsikkator um mindestens 5 mg. Es ist deshalb nicht möglich, Vanadintrioxyd mit einer für unsere Ansprüche genügenden Genauigkeit offen an der Luft abzuwägen. Wir haben deshalb wie Roscoe das Platinschiffchen mit dem Vanadintrioxyd nach dem völligen Erkalten im Wasserstoffstrom in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht und alsbald gewogen. Um gleiche Bedingungen herzustellen, wurde auch das leere Schiffchen, sowie das Schiffchen mit Pentoxyd im Wägegläschen zur Wägung gebracht und auch das als Gegengewicht dienende Schiffchen befand sich in einem möglichst gleichbeschaffenen Glase. Es zeigte sich aber, daß auch das im Wägegläschen eingeschlossene Vanadintrioxyd, wenn auch langsamer, so doch ständig schwerer wurde; man mußte also wohl, um einen wirklich luftdichten Abschluß zu erzielen, das  $V_2O_3$  in Glas einschmelzen. Dies würde aber ebenso wie die Wägung in einem indifferenten Gase, Wasserstoff oder Stickstoff, wegen des Gegengewichtes neue Schwierigkeiten bereiten. Wir haben deshalb zunächst mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln das Gewicht des  $V_2O_3$  durch wiederholtes, rasches Wägen so genau als möglich zu ermitteln gesucht. Die Resultate können in Wirklichkeit aber durchaus nicht auf die Genauigkeit Anspruch machen, auf die man aus der mit Rücksicht auf die übrigen Wägungen angegebenen Zahl der Dezimalstellen schließen sollte. Die Ergebnisse von vier Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Hierzu ist noch zu bemerken, daß in den beiden ersten Versuchen das im Sauerstoffstrome gewichtskonstante  $V_2O_5$  zu  $V_2O_3$  reduziert wurde, während der Versuch 3 und 4 das im Wasserstoffstrom soweit als möglich gewichtskonstante  $V_2O_3$  im Sauerstoffstrome zu  $V_2O_5$  oxydiert wurde. Das letztere Verfahren hat den Vorzug, daß das Platinschiffchen während des Versuches nicht deformiert

	I	II	III	IV
Übergewicht d. leeren Schiffchens über die Tara in Luft	0.10735	0.10256	0.01024	0.00945
Übergewicht d. Schiffchens + $V_2O_5$ über die Tara in Luft	9.21979	9.95781	8.71768	12.27119
Gewicht des $V_2O_5$ in Luft Vakuumkorrektion	9.11244 0.00187	9.85525 0.00202	8.70744 0.00179	12.26174 0.00252
Gewicht des $V_2O_5$ im Vakuum (a)	9.11431	9.85727	8.70923	12.26426
Übergewicht d. Schiffchens + $V_2O_3$ über die Tara in Luft	7.62299	8.23302	7.19409	10.12566
Gewicht des $V_2O_3$ in Luft Vakuumkorrektion	7.51564 0.00075	8.13046 0.00081	7.18385 0.00071	10.11621 0.00100
Gewicht des $V_2O_3$ im Vakuum (b)	7.51639	8.13127	7.18456	10.11721
Gewicht des bei der Reduktion ab- gegebenen Sauerstoffs im Vakuum (a—b)	1.59792	1.72600	1.52467	2.14705
Wert des Verhältnisses $\frac{32 \cdot a}{a-b} = c$	182.523	182.753	182.791	182.789
Atomgewicht des Vanadins $\left(\frac{c-80}{2}\right)$	51.261	51.376	51.395	51.394

wird, weil das geschmolzene  $V_2O_5$  weit weniger Raum einnimmt als das poröse  $V_2O_3$ . Mehr als ca. 12 g  $V_2O_5$  lassen sich bei den Dimensionen unserer Schiffchen nicht gut anwenden; eine Vergrößerung der Schiffchen bedingt aber größere Wägegläser und eine größere Wage, ohne daß voraussichtlich die Resultate, der größeren Wägefehler wegen, entsprechend genauer würden.

Unsere Versuche ergeben für das Atomgewicht des Vanadins im Mittel die Zahl  $51.374 \pm 0.033$ , während Roscoe als Mittelwert von vier Versuchen  $51.371 \pm 0.066$  angibt.<sup>1</sup> Sowohl bei Roscoe als bei uns ist das aus dem Verhältnis  $V_2O_5 : V_2O_3$  abgeleitete Atomgewicht des Vanadins beträchtlich höher als das aus dem Chlorgehalte des  $VOCl_3$  abgeleitete; vermutlich liegt dies daran, daß das

<sup>1</sup> Roscoe hat anscheinend seine Gewichte nicht auf das Vakuum reduziert, da er für  $V_2O_5$  und  $V_2O_3$  keine Dichten angibt; bringt man diese Korrektur an, so wird Roscoes Wert für das Atomgewicht noch etwas niedriger.

zur Wägung gebrachte  $V_2O_3$  noch höhere Oxyde enthielt. Mit Rücksicht auf die geringe Genauigkeit der Methode an sich und besonders wegen der Unsicherheit beim Wägen des  $V_2O_3$  möchten wir unseren obigen Reduktionsversuchen keinen allzugroßen Wert beimessen; wir veröffentlichen unsere Resultate nur aus dem Grunde jetzt schon, weil wir unsere Versuche wieder für längere Zeit abbrechen müssen und noch nicht wissen, wann wir sie fortführen können.

Vielleicht wird sich die Unsicherheit in der Wägung des  $V_2O_3$  dadurch umgehen lassen, daß man das Gewichtsverhältnis zwischen Vanadinpentoxyd und dem bei seiner Reduktion gebildeten Wasser ermittelt.

Auch dieser Teil der Untersuchung wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München ausgeführt; wir hatten uns wieder der Unterstützung durch dessen Direktor, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. THEODOR PAUL, zu erfreuen und sagen hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

*München, Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität,  
am 26. April 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1910.

## Beiträge zur Theorie der Fabrikation von Thoriumsalzen.

### I. Das Sulfatreinigungsverfahren.

Von

I. KOPPEL und H. HOLTKAMP.

Mit 6 Figuren im Text.

#### Einleitung.

Über die technische Darstellung des Thoriumnitrats, das in verhältnismässig grossen Mengen für die Gasglühlicht-Industrie Verwendung findet, und dessen fabrikmässige Darstellung seit etwa 18 Jahren betrieben wird, ist erst durch einige Veröffentlichungen von C. R. BOEHM<sup>1</sup> in neuerer Zeit Näheres bekannt geworden. Es scheint danach, als ob sich für die Darstellung des Thoriumnitrats durchweg in den meisten Fabriken ein und dasselbe Verfahren eingebürgert hätte, dessen Einzelheiten aber natürlich streng geheim gehalten werden. Die grosse Kompliziertheit dieses Fabrikationszweiges liess es nun erwünscht erscheinen, eine Anzahl der dabei auftretenden Operationen auch vom chemischen und physikalisch-chemischen Standpunkte näher aufzuklären, da sie, soweit die Mitteilungen in der Literatur reichen, bisher lediglich durch empirische Versuche begründet sind, und da man erwarten durfte, dass ihre eingehendere Untersuchung auch für die Technik brauchbare Resultate ergeben würde.

Da die Technologie des Thoriumnitrats nicht als allgemein bekannt vorausgesetzt werden darf, so sei hier zunächst eine ganz kurze Übersicht über die Operationen gegeben, die das jetzt durchweg gebräuchliche Fabrikationsverfahren umfasst. Eine eingehendere Darstellung findet man ausser in den oben angeführten Schriften C. R. BOEHMS auch in dem von R. J. MEYER bearbeiteten Kapitel „Thorium“ in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie III, 2 S. 824.

<sup>1</sup> *Die Chemische Industrie* 29, Nr. 1 u. 17—19 (1906); *Prometheus* 19, Nr. 12—16 (1907/08); siehe ferner C. R. BOEHM, *Darst. d. seltenen Erden*, 2 Bde., Leipzig, Veit & Co., 1905.

Als Rohmaterial für die Thoriumfabrikation kommt jetzt ausschließlich der Monazitsand in Betracht, der sich hauptsächlich in Brasilien und Nord-Carolina findet. Neben sehr erheblichen Beimengungen der verschiedensten Art (Titaneisen, Zirkon, Granat, Quarz usw.) enthält er als Hauptbestandteil den Monazit, ein Phosphat der seltenen Erden. In dem aufbereiteten handelsüblichen Sand sind etwa 60% seltene Erden und 5%  $\text{ThO}_2$  vorhanden; es ist aber nicht mit Sicherheit bekannt, ob das letztere als Phosphat oder als Silikat vorliegt, also als Bestandteil oder als Beimengung des Monazitsandes zu betrachten ist. — Dieser Sand wird zuerst durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei das ganze Phosphat zersetzt wird, während die Beimengungen (Titaneisen, Granat usw.) nicht angegriffen werden. Bei dieser Operation erhält man einen dicken Brei der Sulfate der sämtlichen Erden. Dieser wird in ziemlich viel Wasser gelöst und aus der Lösung soll nun das Thorium abgeschieden werden. Früher verfuhr man so, daß man zuerst mit Oxalsäure sämtliche seltenen Erden ausfällte und diese dann weiter reinigte. Neuerdings benutzt man durchweg ein Verfahren, das auf der Unlöslichkeit von Thoriumphosphat in sehr verdünnten Säuren beruht. Wird nämlich die schwefelsaure Phosphatlösung — die Aufschlußlauge — in irgend einer Weise neutralisiert, so fällt zuerst Thoriumphosphat aus, während die anderen Erden in Lösung bleiben. Natürlich ist nach dem ganzen Charakter der seltenen Erden nicht zu erwarten, daß das ausgefällte Thoriumphosphat nun auch völlig rein sei. Es enthält vielmehr immer noch gewisse Mengen von Cer und Didym, die später entfernt werden müssen. — Der Niederschlag von unreinem Thoriumphosphat wird nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Thorium mit Oxalsäure gefällt. Der Zweck dieser Operation ist im wesentlichen die Trennung der Phosphorsäure von Thorium, die auf andere Weise kaum möglich ist. Bei der Fällung mit Oxalsäure begleiten die anderen seltenen Erden das Thorium und auch eine gewisse Menge Phosphorsäure bleibt immer im Niederschlag in Form von Thoriumphosphat. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wird das rohe Thoriumoxalat der „Sodaextraktion“ unterworfen, die darauf beruht, daß Thoriumoxalat in Sodalösung sich auflöst, während sowohl die Oxalate der seltenen Erden wie Thoriumphosphat darin unlöslich sind. Man erhält bei der Sodaextraktion eine Lösung von ziemlich reinem Thorium, aus der man entweder mit Säuren wieder Thoriumoxalat oder mit Al-

anen Thoriumhydroxyd fällen kann. Meistenteils arbeitet man mit Säuren und setzt dann das dabei entstehende, nun schon ziemlich reine Thoriumoxalat durch Kochen mit Ätznatron in Thoriumhydroxyd um. Dies Material muß nun noch einer Reinigung unterzogen werden, da die Ansprüche der Gasglühlicht-Industrie an die Reinheit des Produktes ganz ungewöhnlich hohe sein müssen, weil auch kleine Verunreinigungen an Phosphorsäure, seltenen Erden, Kalk, Alkalien oder Kieselsäure die Glühstrümpfe ganz unbrauchbar machen. Die jetzt übliche Reinigung erfolgt nach dem „Sulfatverfahren“, bei dem das Thoriumhydroxyd in Salzsäure gelöst, durch Schwefelsäure gefällt und das so erhaltene Sulfat wieder in Thoriumhydroxyd verwandelt wird. Bei der Ausfällung des Sulfats bleiben die Verunreinigungen in der Mutterlauge. Wenn diese Sulfatreinigung hinreichend oft wiederholt ist, so wird das letzte Produkt mit Ammoniak in Thoriumhydroxyd verwandelt, welches man in Salpetersäure auflöst; durch Eindampfen erhält man festes Thoriumnitrat. — Diese kurze Schilderung zeigt, daß die Darstellung des Thoriums eine ganze Reihe komplizierter Operationen umfaßt, was ja auch nicht auffallen kann, da es sich um die Herstellung eines absolut reinen Produktes aus einem Material handelt, das zwölfmal soviel seltene Erden enthält als Thoriumoxyd.

Da über keine der hier angedeuteten Operationen irgendwelche näheren Angaben bekannt sind, so war der beabsichtigten Untersuchung ein weiter Spielraum gelassen. Zunächst mußte allerdings auf das Studium der ersten und wichtigsten Operation — der Phosphatfällung des Thoriums — verzichtet werden, weil bei der komplizierten Zusammensetzung der Aufschlußlauge hier zunächst keine übersichtlichen Resultate zu erwarten waren. Die Versuche haben sich deswegen hauptsächlich auf die Reinigungsoperationen, „Sodaextraktion“ und „Sulfatreinigung“ beschränkt, die einfachere Verhältnisse bieten.

Da die Versuche über die Sodaextraktion noch einiger Ergänzungen bedürfen, so sollen zunächst nur die über das Sulfatreinigungsverfahren erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden.<sup>1</sup>

### **Das Sulfatreinigungsverfahren.**

Zur Entfernung der letzten geringen Mengen Kalk, Magnesia, Ceriterden und Phosphorsäure aus dem nach den soeben angedeuteten Methoden gewonnenen Thoriummaterial, dient heute ganz allgemein

<sup>1</sup> Siehe auch die Dissertation von H. HOLTKAMP, Berlin 1910.

ein Verfahren, das sich auf die verhältnismäßig geringe Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat stützt. Die Entwicklung dieses Verfahrens ist nicht ohne Interesse; sie darf nicht übergangen werden, weil sie das Verständnis seiner jetzt gebräuchlichen Ausführungsform erleichtert.

Die Grundlage all der verschiedenen Abarten der Sulfatreinigung des Thoriums bilden die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse des Anhydrids und der Hydrate von Thoriumsulfat, deren Klarlegung wir einer ausgezeichneten Untersuchung BAKHUIS-ROOZEBOOMS<sup>1</sup> verdanken.

Bereits von den älteren Chemikern wurde die Erfahrung gemacht, daß Thoriumsulfat-Anhydrid, welches man durch Entwässern der Hydrate bei 300—400° erhält, in Eiswasser außerordentlich stark lösbar ist, so daß man bei vorsichtiger Kühlung etwa 25 Gewichtsteile Anhydrid in 100 Teilen Wasser lösen kann. Diese konzentrierte Lösung des Anhydrids ist aber im ganzen Temperaturintervall bis 100° in bezug auf die Hydrate übersättigt. Die Möglichkeit zu ihrer Herstellung wird gegeben durch die beim Thoriumsulfat sehr langsam verlaufenden Umwandlungerscheinungen. Infolge ihrer Instabilität scheidet die Thoriumsulfat-Anhydridlösung, wenn sie einigermaßen konzentriert ist, bei längerem Stehen spontan eines der Thoriumsulfathydrate ab.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Hydrate des Thoriumsulfats sind sehr sorgfältig von ROOZEBOOM untersucht worden, nachdem bereits DEMARÇAY einige Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt hatte. Abgesehen von einigen sehr wenig stabilen Hydraten kommen hauptsächlich in Betracht das 9-Hydrat, das 8-Hydrat und das 4-Hydrat. Die von ROOZEBOOM und DEMARÇAY gefundenen Löslichkeiten sind in der Fig. 1 dargestellt. Es ergibt sich aus dieser Zeichnung, daß von 0—43° das 9-Hydrat absolut stabil ist, während bei dieser Temperatur ein 4-Hydrat auftritt, das bis 100° stabil bleibt. Sowohl die Löslichkeitslinie des 9-Hydrats nach höheren Temperaturen wie die des 4-Hydrats nach tieferen Temperaturen lassen sich wegen der verhältnismäßig geringen Umwandlungsgeschwindigkeit der Hydrate ziemlich weit verfolgen, wie gleichfalls aus Fig. 1 zu ersehen ist. Dicht oberhalb der Löslichkeitslinie von 9-Hydrat und ziemlich parallel mit ihr liegt die des

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 201. — Die Literatur zu den folgenden Angaben ist zusammengestellt in KOPPEL: *Chemie des Thoriums* (AHRENSsche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge VI, 1901), Stuttgart, F. ENKE.

8-Hydrats, welches nach ROOZEBOOM in seinem ganzen Intervalle gegenüber dem 9-Hydrat labil ist. Tatsächlich spielt nun aber das 8-Hydrat in der Technik eine sehr wichtige Rolle, während das 9-Hydrat kaum jemals zur Beobachtung gekommen ist. Diese auffällige Tatsache erklärt sich wahrscheinlich in der Weise, daß sich nach OSTWALDS bekannter Regel zuerst meist 8-Hydrat als labilere

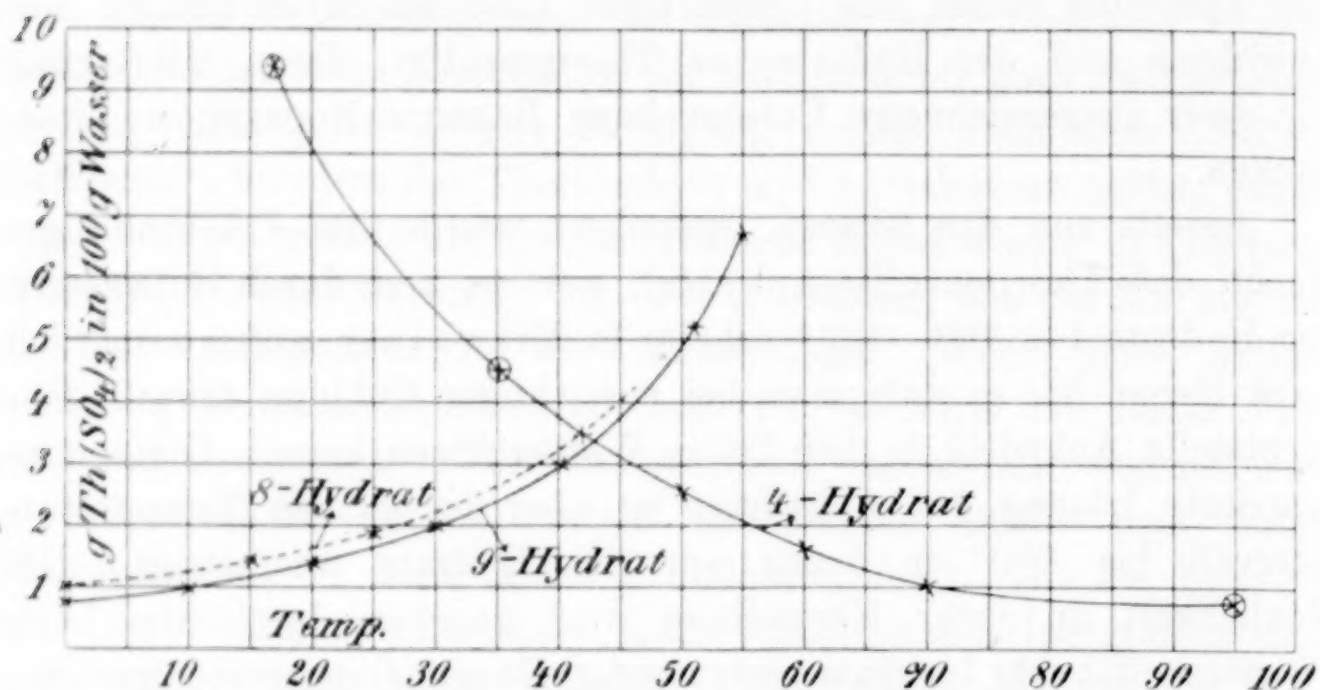


Fig. 1. Löslichkeit der Thoriumsulfathydrate nach DEMARÇAY und BAKHUIS ROOZEBOOM. (LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, S. 571.)

Form bildet, jedenfalls immer dann, wenn Keime davon vorhanden sind. Da 8-Hydrat und 9-Hydrat nur sehr geringe Unterschiede in der Stabilität aufweisen, wie aus der großen Nähe ihrer Löslichkeitskurven hervorgeht, so ist die Neigung zum Übergang des labilen 8-Hydrats in das stabile 9-Hydrat nur sehr gering. Dies wird bestätigt durch eine größere Anzahl älterer Beobachtungen, von denen die einen (NILSON und KRÜSS, ROOZEBOOM) aussagen, daß 9-Hydrat und 8-Hydrat aus denselben Lösungen unter denselben Umständen entstehen, während andererseits NILSON und KRÜSS aus einem bestimmten Präparat nur 8-Hydrat erhalten konnten. Es handelt sich also offenbar um Keimwirkungen, welche auch nach neueren Beobachtungen z. B. eine sehr wichtige Rolle bei der Bildung der verschiedenen Formen der Isozimtsäure spielen. Übrigens ist ein ganz analoger Fall bei der Bildung der Cersulfathydrate<sup>1</sup> bekannt, wo gleichfalls die Löslichkeitslinie von 8- und 9-Hydrat eine lange Strecke nebeneinander herlaufen und spontan sowohl das eine wie

<sup>1</sup> KOPPEL, Z. anorg. Chem. 41 (1904), 377.

das andere aus derselben Lösung entstehen kann, während man durch Impfen eine der beiden Formen zu erzielen imstande ist.

Zur Reinigung des Thoriums verfahren KRÜSS und NILSON in der Weise, daß sie das Rohthoriumsulfat bei höherer Temperatur entwässerten, das Anhydrid in Eiswasser lösten und die Lösung bei mittlerer Temperatur kristallisieren ließen, wobei besonders die Verunreinigungen an anderen seltenen Erden (Cer, Praseodym, Neodym) in Lösung blieben. Das gewonnene Hydrat (8- oder 9-Hydrat) wurde dann wieder entwässert und gelöst und diese Reihe der Operationen so lange wiederholt, bis das Thorium rein war. Für den technischen Betrieb nun ist die genaue Nachahmung dieses Verfahrens nicht möglich, weil einerseits die Entwässerung der Hydrate in größeren Mengen langwierig und unsicher ist, und weil andererseits beim Auflösen des Anhydrids in kaltem Wasser sehr leicht Temperaturerhöhung und damit Hydratisierung eintritt, welche nach Möglichkeit zunächst vermieden werden soll, da ja die Hydrate nicht mehr gelöst werden können. Aus diesem Grunde wurde von WITT nach dem Vorgang von CLEVE das Reinigungsverfahren in der Weise modifiziert, daß man das aus der Lösung ausgeschiedene Sulfat durch Ammoniak oder Natronlauge in Thoriumhydroxyd umwandelte, dieses in Salzsäure löste und dann die konzentrierte Thoriumchloridlösung durch Zusatz von Schwefelsäure fällte. In dieser Form wird das Sulfatreinigungsverfahren heute überall angewandt. Über die zweckmäßigste Ausführungsform dieses Verfahrens sind nähere Angaben nicht allgemein bekannt geworden. Es ergab sich deswegen die Aufgabe, die Bedingungen zu untersuchen, unter denen diese Reinigung die besten Ergebnisse erzielen läßt.

An und für sich ist es klar, daß die Fällung des Thoriums durch Schwefelsäure in möglichst konzentrierter Lösung stattfinden muß, weil das Thoriumsulfat-8-Hydrat immerhin eine erhebliche Löslichkeit besitzt, so daß man bei Anwendung verdünnter Lösungen große Verluste erleiden würde, da man ja aus den entstehenden Mutterlaugen das Thorium auf die eine oder andere Weise wieder abscheiden muß, was immerhin Kosten verursacht. Nur ist aber der Erhöhung der Konzentration durch verschiedene Umstände eine Grenze gezogen. Wenn man nämlich eine sehr konzentrierte Thoriumsulfatlösung (etwa 30%  $\text{ThO}_2$ ) mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so erhält man eine breiige Masse von Thoriumsulfat-4-Hydrat, deren Bildung in der Technik aus mehreren Gründen unbedingt ver-

mieden werden muß. Erstens nämlich ist das 4-Hydrat schlecht filtrierbar, schließt sehr viel Lauge ein, und kann nur sehr unvollständig ausgewaschen werden. Zweitens ist der Reinigungserfolg bei Abscheidung des 4-Hydrats viel geringer als bei Abscheidung des 8-Hydrats. Drittens ist die Löslichkeit des 4-Hydrats bei Zimmertemperatur (s. Fig. 1) sehr viel größer als die des 8-Hydrats, so daß man beim Auswaschen größere Verluste erleidet. Die Bildung dieses 4-Hydrats kann durch zwei Faktoren bedingt werden. Erstens durch Temperaturerhöhung, zweitens durch Anreicherung der Lösung an Säure. Es war demnach auch Aufgabe der folgenden Versuche, festzustellen, welche Bedingungen zu erfüllen sind, um die Bildung des 4-Hydrats zu vermeiden und gleichzeitig eine möglichst hohe Ausbeute an 8-Hydrat zu erzielen. Es lag nun nahe, anzunehmen, daß die Löslichkeit des letzteren bei Anwendung verschiedener Säuren, sowie durch Überschufs von Schwefelsäure stark beeinflusst werden konnte, und es wurden deshalb zunächst Löslichkeitsbestimmungen von Thoriumsulfat-8-Hydrat in Säuren verschiedener Konzentration ausgeführt, aus denen sich dann die Antwort auf die gestellten Fragen ergeben mußte.

#### 1. Die Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat in Schwefelsäure.

Für die Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Thoriumsulfat verwandt, das hergestellt war durch Umsetzung einer konzentrierten Thoriumnitratlösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Das Präparat wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 1.5657 g Substanz lieferten beim Glühen (Gebläse) 0.7285 g  $\text{ThO}_2$ , entsprechend 74.69%  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  und 25.31%  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 1.4682 g Substanz lieferten beim Glühen 0.6827 g  $\text{ThO}_2$ , entsprechend 74.65%  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  und 25.35%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Daraus ergeben sich folgende Molekularverhältnisse:

1.  $\text{ThO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 7.992$ .
2.  $\text{ThO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 8.011$ .

Es liegt also das 8-Hydrat vor.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die betreffenden titrierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mit genügenden Mengen des Sulfats in kleinen Fläschchen mit eingeschliffenen Stöpseln im Thermostaten geschüttelt wurden.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Versuche genau aufgeführt und zwar ist zunächst die ausführlichste Bestimmungsreihe bei 30° angegeben.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat in  $H_2SO_4$ -Lösungen bei 30°.

Nr.	Beschickung	Prozent- gehalt der $H_2SO_4$	Schüttel- dauer in Stdn.	Abgewog. Lösung in g	Gefunden <sup>1</sup> $ThO_2$ in g	100 g Lösg. enthalten $Th(SO_4)_2$ in g	Bemerkung über Kristallform usw.
1a	Etwa 30 g $H_2SO_4$ -Lösung und 3 g Thoriumsulfat-8-Hydrat	0.0	24	9.0452	0.1212	2.15	Keine Veränderg. d. Krist.
1b		0.0	24	8.7498	0.1174	2.155	"
2a		0.466	24	11.7900	0.1514	2.066	"
2b		0.466	24	9.2474	0.1184	2.060	"
2c		0.466	96	6.5906	0.0836	2.04	"
3		0.72	48	7.8850	0.1026	2.085	"
4		1.468	20	7.7866	0.1100	2.267	"
5a		2.983	20	9.9966	0.1450	2.328	"
b		2.983	20	8.4020	0.1201	2.295	"
6		4.38	20	9.4258	0.1390	2.367	"
7a		4.97	20	9.3516	0.1356	2.327	"
b		4.97	20	12.5286	0.1810	2.320	"
8		9.95	20	9.4730	0.1161	1.961	"
9		15.03	15	10.0370	0.0928	1.484	"
10		18.95	20	11.1374	0.0748	1.078	"
11		23.64	4	7.7186	0.0346	0.7196	"
12		32.68	46	12.1674	0.0255	0.3364	"
13		37.80	46	10.0048	0.0048	0.0770	Veränd.: Faserige Massen, Krist. d. früheren Form einschließend.
14		43.28	22	6.7766	0.0009	0.0213	Kurze Nadeln.
15		45.69	22	10.3224	0.0003	0.00467	Lange Nadeln, strahlige Anordnung.
16		74.0	4	9.7024	0.0073	0.1208	Glasige Masse, schnell absitzend.
17		80.5	4	6.3456	0.0000	0.00	Flockige Masse, schlecht absitzend.

Die Werte dieser Tabellen sind in der beifolgenden Fig. 2 dargestellt und zwar ist als Abszisse der Prozentgehalt der als Lösungsmittel benutzten Schwefelsäure, als Ordinate der Prozentgehalt der

<sup>1</sup> Zur Analyse wurden die Lösungen verdampft, die Schwefelsäure weggeraucht und der Rückstand auf dem Gebläse geglüht. Bei den Analysen Nr. 2 a, b, c, 3, 4, 5 a, b, 7 a, b wurde die Lösung mit Ammoniak gefällt und das Hydroxyd geglüht.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen bei  $30^\circ$ .  
(Mittelwerte.)

Nr.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung vom Prozentgehalt	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ in Lösg. %	
1	0.0	2.152	8-Hydrat
2	0.466	2.055	
3	0.72	2.085	
4	1.468	2.267	
5	2.983	2.311	
6	4.38	2.367	
7	4.97	2.323	
8	9.95	1.961	
9	15.03	1.484	
10	18.95	1.078	
11	23.64	0.7196	4-Hydrat
12	32.68	0.3364	
13	37.80	0.077	
14	43.28	0.0213	
15	45.69	0.0047	
16	74.0	0.1208	
17	80.5	0.00	

entstehenden Lösung an  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  eingetragen; die letzteren Werte sind in einem sehr großen Maßstab gezeichnet, weil sich sonst die bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen auftretenden geringen Löslichkeitswerte nicht mit Deutlichkeit darstellen ließen. Infolge dieses großen Maßstabes erscheint die Abweichung einiger Punkte von der durchgelegten Kurve verhältnismäßig groß. Nimmt man aber eine Fehlergrenze von  $0.1\%$  an, so tritt kein wesentlich aus der Kurve herausfallender Punkt auf.

Zur Feststellung der Löslichkeit bei Zimmertemperatur von  $20^\circ$  waren die in nachfolgender Tabelle 3 angegebenen Schwefelsäure-

Tabelle 3.

Nr.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösg. v. Proz.-Gehalt	Abgew. Lösg. in g	Gef. $\text{ThO}_2$ in g	100 g Lösg. enthält. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ in g
1	5	9.432	0.1012	1.722
2	15	11.07	0.0672	0.9752
3	25	11.71	0.0280	0.3838
4	40	ca. 13	0.0064	0.0103

lösungen mit Thoriumsulfat-8-Hydrat unter gelegentlichem Schütteln mehr als ein Jahr stehen geblieben und dann analysiert worden.

Die Resultate zeigt die Tabelle.

Die Versuche zur Löslichkeitsbestimmung von Thoriumsulfat in siedender verdünnter Schwefelsäure wurden angestellt in einem 150 ccm Jena-Glaskolben, mit aufrechtem Kühler, der auf dem Sandbade erwärmt wurde. Die Proben wurden stets durch einen Dampftrichter — Glastrichter in geheizter Bleischlange — schnell in einen kleinen Tiegel fitriert. Der Tiegel wurde dann in ein größeres Wägegglas gesetzt und das Ganze nach dem Erkalten gewogen, wie es vorher ohne Substanz gewogen war. Darauf wurde die Lösung verdunstet, die Säure weggeraucht und der Rückstand geglüht.

Die Resultate zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4.

Löslichkeit von Thoriumsulfat in siedender  $H_2SO_4$ -Lösung. (4-Hydrat.)

Nr.	$H_2SO_4$ -Lösung vom Proz.-Gehalt	Dauer des Siedens in Stunden	Zur Analyse verw. Lösung in g	Gefund. $ThO_2$ in g	100 g Lösung enth. $Th(SO_4)_2$ in g
1	5	$2\frac{1}{2}$	9.4672	0.0392	0.7407
		5	10.3456	0.0477	
2	10	$1\frac{1}{2}$	9.2764	0.0390	0.4808
		$3\frac{1}{2}$	9.8352	0.0295	
3	15	5	6.2478	0.0151	0.3882
		6	7.3562	0.0176	

Die Probe 1 wurde kalt zum Sieden aufgesetzt; die Proben 2 und 3 dagegen zuerst eine Zeitlang auf  $60^\circ$  gehalten und geschüttelt. Da bei  $60^\circ$  die Löslichkeit höher ist als bei Siedetemperatur mußte sich aus 2 und 3 bei höherer Temperatur Sulfat ausscheiden, während bei 1 allmählich Thoriumsulfat in Lösung ging. So erklären sich die abweichenden Resultate, von denen jedesmal das zuletzt erhaltene angenommen wurde. Streng genommen stellen die in der Figur zu einer Kurve vereinigten drei Werte keine Isotherme dar, da ja die Siedetemperaturen der Schwefelsäurelösungen verschieden sind.

Die für die Löslichkeit von  $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$  in reinem Wasser bei  $30^\circ$  gefundenen Werte (2.15) stimmen mit dem von ROOZEBOOM angegebenen genau überein. Höchst auffällig ist nun der Einfluß der Schwefelsäure auf die Löslichkeit des Thoriumsulfats, wie die

Kurve (Fig. 2) zeigt. Ganz entsprechend der bekannten Lehre von der Löslichkeitsbeeinflussung fällt bei  $30^{\circ}$  die Löslichkeit zuerst bis zu einem Minimum bei  $0.5\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , steigt sodann aber wiederum, um bei weiterer Konzentrationszunahme dauernd zu fallen. Offenbar wirken in den verdünnten Lösungen die Einflüsse der normalen Löslichkeitserniedrigung und der die Löslichkeit erhöhenden Komplexbildung einander entgegen und superponieren sich zu der komplizierten Löslichkeitslinie, wie sie gefunden wurde. Das Maximum der

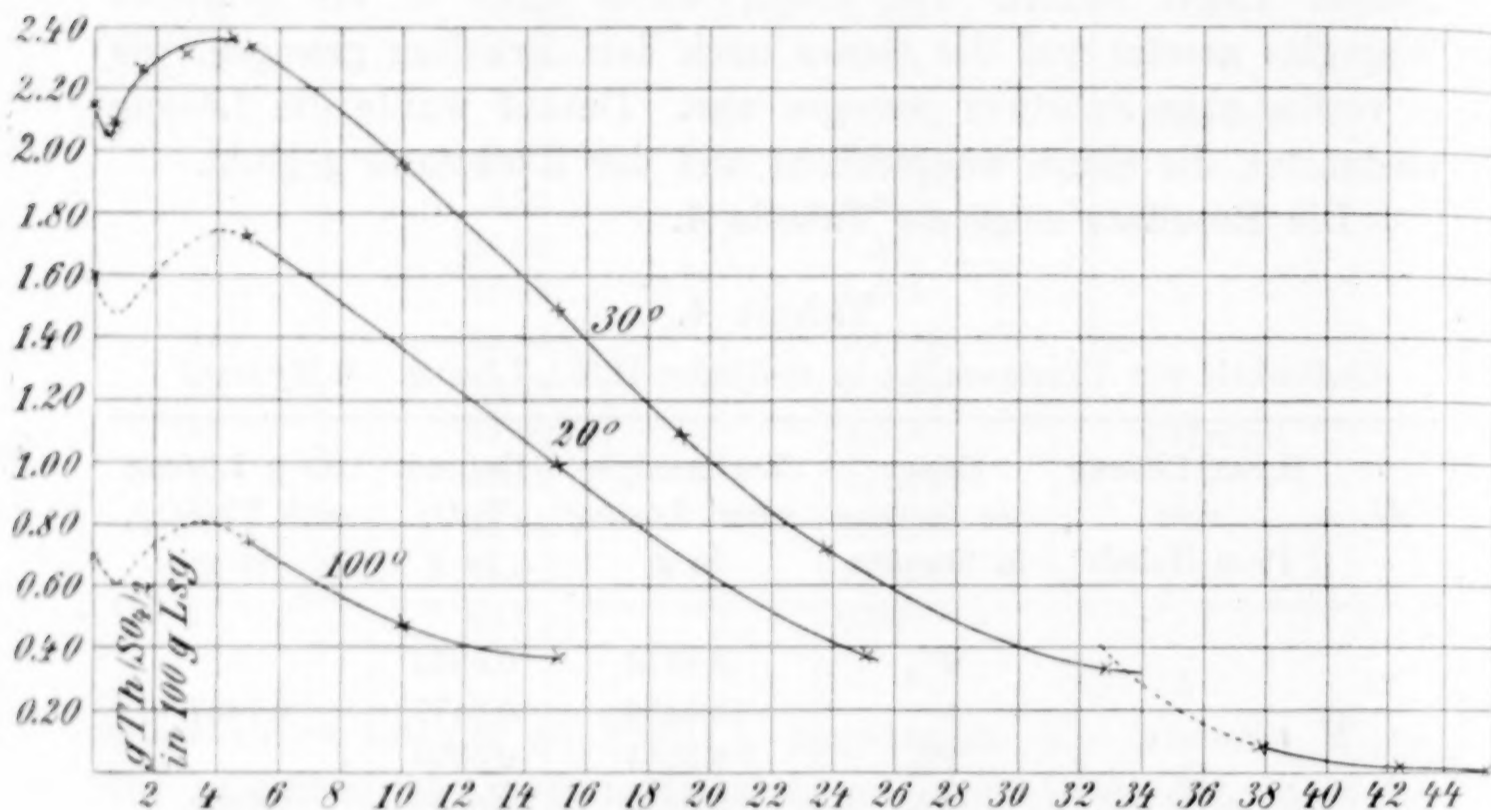


Fig. 2. Löslichkeit von Thoriumsulfat (8-Hydrat und 4-Hydrat) in Schwefelsäurelösungen.

Löslichkeit scheint nach der graphischen Darstellung bei etwa  $4\%$  Schwefelsäure vorhanden zu sein. Von da an nimmt die Löslichkeit des Thoriumsulfats mit zunehmendem Gehalt des Lösungsmittels an Schwefelsäure ab und zwar zunächst proportional diesem Prozentgehalt bis ungefähr  $26\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann tritt eine Krümmung auf. Wie die Bemerkungen in der Tabelle 1 zeigen, bleibt der Bodenkörper bis zu einem Prozentgehalt des Lösungsmittels  $32.7$  an Schwefelsäure unverändertes 8-Hydrat. Bei der nächsten untersuchten Konzentration ( $37.8\%$ ) zeigt sich dagegen schon an seiner wolligen Beschaffenheit erkennbares 4-Hydrat als Bodenkörper, dem aber, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, noch unverändertes 8-Hydrat beigemischt ist. Es tritt also zwischen  $32$  und  $37\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zwar wie die graphische Darstellung Fig. 2 zeigt, bei etwa  $33\%$  eine Umwandlung des 8-Hydrats in 4-Hydrat ein, während in reinem

Wasser diese Umwandlung, wie in der Einleitung erwähnt ist, erst bei 42° stattfindet.

Der Umwandlungspunkt ist also in einer 33%igen Schwefelsäure um 12° erniedrigt. Eine nähere Besprechung dieser Tatsache folgt in Abschnitt 6.

Bei noch stärkerer Schwefelsäure — vergleiche Nr. 13, 14, 15 der Tabelle — bleibt 4-Hydrat als Bodenkörper, aber die Löslichkeit ist dann schon ganz außerordentlich gering. Leider war es bei diesen hohen Schwefelsäurekonzentrationen, abgesehen von der mikroskopischen Untersuchung, nicht möglich, den Bodenkörper näher zu bestimmen. Das gilt in noch erhöhtem Maße von den beiden letzten Untersuchungen 17, 18, wo Säuren von 74 und 80% zur Anwendung kamen. Es zeigt sich bei diesen Versuchen bei 74%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine glasartige Masse als Bodenkörper und bei 80% ein voluminöser flockiger Bodenkörper. Offenbar handelt es sich hier um die sauren Sulfate des Thoriums, von denen mehrere beschrieben sind. Auf trockenem Wege hatten MANUELLI und GASPARINETTI<sup>1</sup> ein Hydro-sulfat  $[\text{2Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  dargestellt, während BRAUNER und PICEK<sup>2</sup> durch Fällern einer Thoriumsulfatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure und Abdampfen der überschüssigen Schwefelsäure im Vakuum ein Sulfat  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  bereitet hatten. Dieses bildet sehr feine Nadeln und scheint demnach identisch zu sein mit dem Produkte, welches als Bodenkörper bei unserer 80%igen Schwefelsäure auftrat. Die Grenze zwischen dem neutralen 4-Hydrat einerseits und dem sauren Sulfat oder den sauren Sulfaten aufzufinden, war nicht möglich und bot auch für die hier behandelten Fragen keinerlei Interesse, da praktisch eine derartig konzentrierte Schwefelsäure nie in Frage kommen kann.

Die Versuche bei Zimmertemperatur sollen nur einen orientierenden Charakter besitzen. Der Anfang der Kurve, der nicht bestimmt wurde, verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach analog wie bei 30°.

Die Lösung von 40%iger Schwefelsäure enthielt sicher als Bodenkörper 4-Hydrat, während in den übrigen Lösungen 8-Hydrat war. Die Siedelinie bezieht sich natürlich auf 4-Hydrat. Die fast gleiche Löslichkeit in Wasser und in 5%iger Schwefelsäure lassen den punktiert gezeichneten Verlauf der Linie wahrscheinlich erscheinen.

<sup>1</sup> *Gazz. chim. ital.* 32 II, 532; *Chem. Centrbl.* 1903 I, 755.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 38, 322.

## 2. Die Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat in Chlorwasserstoffsäure.

Die Versuche wurden in ganz analoger Weise ausgeführt wie bei Schwefelsäure, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat-(4-Hydrat) in HCl-Lösungen bei 30°.

Nr.	Beschickung	Proz.-Gehalt der HCl	Schüttel- dauer in Std.	Angew. Lösung in g	Gefunden ThO <sub>2</sub> in g	100 g Lösung enthalten Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	Kristallform usw.
1	Etwa 30 g HCl-Lösg. und 3 g Thoriumsulfat-8-Hydrat	0.0	24	9.0452	0.1212	2.15	Kein. Veränd. d. Form.
2		4.55	20	9.5894	0.2116	3.541	"
3		6.95	20	9.2019	0.1967	3.431	"
4		12.14	20	10.8489	0.1900	2.811	"
5		15.71	24	8.9493	0.1312	2.360	"
6		18.33	24	10.4764	0.1434	2.199	"
7		20.0	20	4.3983	0.0578	2.110	Änderung: Nadeln.
8		20.0	20	5.2262	0.0697	2.141	Flockige Masse.
9		23.9	20	9.3301	0.0742	1.277	

Auch bei der Chlorwasserstoffsäure zeigt sich — abgesehen von dem ersten Minimum — dieselbe Erscheinung wie bei der Schwefelsäure, daß die Löslichkeit des Thoriumsulfats zuerst zunimmt, um dann abzunehmen. Nur ist der Anstieg bei der Chlorwasserstoffsäure ein ungleich größerer. Das Maximum der Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure scheint nach der graphischen Darstellung in Fig. 3

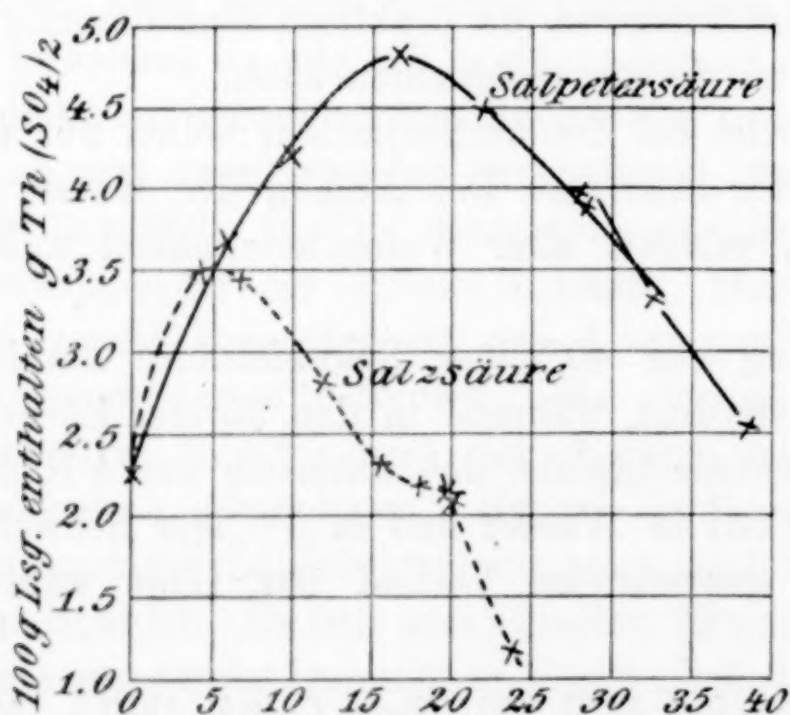


Fig. 3. Löslichkeit von Thoriumsulfat in Salzsäure und Salpetersäure.

etwa bei einer  $4\frac{1}{2}\%$ igen Lösung zu liegen. Wie die Bemerkungen in der Tabelle 5 zeigen, bleibt der Bodenkörper bis etwa  $18.5\%$  HCl unverändertes 8-Hydrat. Bei  $20\%$  trat Umwandlung in 4-Hydrat ein. Der Umwandlungspunkt scheint dicht vor  $20\%$  HCl zu liegen. Eine diesbezügliche Beobachtung einer Probe in  $20\%$ iger Chlorwasserstoffsäure ergab

nach 3stündigem Schütteln . . . . . keine Umwandlung,  
 „ weiterem 12stündigem Schütteln . . . keine Umwandlung,  
 „ Impfen mit 4-Hydrat u. 4stünd. Schütteln keine Umwandlung,

Nach wiederum 12stündigem Schütteln war die Umwandlung eingetreten.

Die Löslichkeitskurve des 4-Hydrats ist zur x-Achse stärker geneigt als die des 8-Hydrats, was ja auch die Theorie fordert.

### 3. Die Löslichkeit von Thoriumsulfat-8-Hydrat in Salpetersäure.

Die Versuche wurden in ganz analoger Weise ausgeführt wie bei der Schwefelsäure. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Löslichkeit von Thoriumsulfat-8(-4)-Hydrat in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen bei  $30^\circ$ .

Nr.	Beschickung	Proz.-Gehalt der $\text{HNO}_3$	Schüttel- dauer in Stdn.	Zur Anal. verw. Lösg. in g	Gef. $\text{ThO}_2$ in g	100 g Lösung enthalten $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ in g	Kristallform usw.
1	ca. 30 g $\text{HNO}_3$ -Lösung und 4 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	0.0	24	9.0452	0.1212	2.15	Kein. Veränd. d. Form
2		5.17	30	7.8455	0.1800	3.68	„
3		10.04	20	8.9335	0.2315	4.20	„
4		16.68	20	7.3243	0.2209	4.84	„
5		21.99	20	8.9848	0.2501	4.47	„
6		28.33	45	12.4492	0.3071	3.96	„
7		28.51	45	8.1034	0.1958	3.88	„
8		33.17	45	3.5028	0.0728	3.34	Änderung: Nadeln.
9		38.82	20	5.2780	0.0825	2.51	„

Die Löslichkeitskurve des Thoriumsulfats in Salpetersäure Fig. 3 zeigt gegenüber derselben in Schwefelsäure und Salzsäure erhebliche Abweichungen insofern, als die Löslichkeit bis zu einem hohen Prozentgehalt der Lösung an Salpetersäure erhöht wird. Das Maximum der Löslichkeit, wo fast  $5\%$  Sulfat in Lösung sind, scheint

bei etwa 17% Salpetersäure zu liegen. Bis zu einem Prozentgehalt von etwa 30 bleibt 8-Hydrat unverändert Bodenkörper. Bei höherem Salpetersäuregehalt tritt das 4-Hydrat auf, dessen Löslichkeitslinie die des 8-Hydrats in sehr spitzem Winkel schneidet, so daß die scharfe Feststellung des Umwandlungspunktes sehr erschwert wird, da die Umwandlungsgeschwindigkeit um so geringer zu sein pflegt, je kleiner die Differenz der Löslichkeiten oder die Umwandlungsenergie ist.

#### 4. Die Fällung von Thoriumsulfat in phosphathaltigen Lösungen.

Das für die Herstellung von Glühstrümpfen verwandte Thoriumnitrat muß durchaus frei von Phosphorsäure sein. Da nun der Monazitsand große Mengen Phosphorsäure enthält, ist es eine sehr wichtige Aufgabe der Thoriumnitratfabrikation, diesen Bestandteil völlig zu entfernen. Welche Mittel dazu angewandt werden, ist bereits oben geschildert worden. Es ist aber auch ausgeführt worden, daß die Fällung der phosphathaltigen Thoriumlösungen durch Oxalsäure immer zu einem Oxalat führt, das noch mehr oder weniger Phosphorsäure enthält. Diese Verunreinigung soll bei der Extraktion des Oxalats mit Soda völlig entfernt werden, da das Phosphat des Thoriums in Soda so gut wie unlöslich ist. Nichtsdestoweniger aber kommt es zuweilen vor, daß geringe Mengen Phosphorsäure, besonders bei unvorsichtigem Arbeiten, in die Sodalösung hineinkommen und dann in die zur Sulfatfällung dienende Chloridlösung übergehen.

Nur hat sich vielfach gezeigt, daß Phosphorsäure bei der Sulfatreinigung störend wirkt und es wurden deshalb einige Versuche angestellt, um die Rolle, die die Phosphorsäure bei diesem Vorgange spielt, aufzuklären. Die soeben erwähnte Störung besteht einerseits darin, daß bei Gegenwart von Phosphorsäure die Sulfatreinigung öfter zu wiederholen ist, als in Abwesenheit derselben, weil es leicht vorkommen kann, daß sich dem ausgeschiedenen Sulfat noch Spuren von Phosphorsäure beimengen, die ja unbedingt vermieden werden müssen. Andererseits aber hat sich gezeigt, daß die Ausbeute an Thoriumsulfat-8-Hydrat durch Phosphorsäure verschlechtert wird.

Es sollte nun festgestellt werden, in welchem Maße diese letztere Störung wirksam ist. Die experimentelle Ausführung dieser Versuche konnte jedoch nicht etwa so erfolgen, daß man Löslichkeitsbestimmungen von Thoriumsulfat in Phosphorsäurelösungen von verschiedener Konzentration anstellte, weil ja hierbei sofort eine völlige Umsetzung des Sulfats mit Phosphorsäure zu dem sehr wenig lös-

lichen Thoriumphosphat stattfinden müßte. Es ist deswegen ein mehr empirisches Verfahren eingeschlagen worden, indem man zu Lösungen, die eine bestimmte Menge Thoriumnitrat enthielten, immer die gleiche Menge Salzsäure und steigende Mengen Phosphorsäure hinzusetzt und zwar so viel Salzsäure, daß durch die Phosphorsäure kein Niederschlag entstand. Dann wurden diese Lösungen mit gleichen Mengen Schwefelsäure gefällt und das gebildete Sulfat, nachdem es längere Zeit unter der Flüssigkeit gestanden hatte, abfiltriert und gewogen. Natürlich können derartige Versuche, bei denen feuchtes Sulfat zur Wägung kommt, auf quantitative Genauigkeit keinen Anspruch machen. Die Ergebnisse sind aber trotzdem durchaus eindeutig.

Für jeden der folgenden Versuche kam zur Anwendung eine Lösung von 25 g Thoriumnitrat-4-Hydrat in 25 g Wasser (Lösung 1), die mit 9.5 g Schwefelsäure + 15 g aq (Lösung 2) nach Zusatz der übrigen Reagenzien gefällt wurde. Die angewandte Schwefelsäuremenge entsprach der zur Ausfällung des gesamten Thoriums theoretisch erforderlichen Menge.

1. Lösung 1 + 10 ccm HCl (1.19) wurde mit Lösung 2 gefällt. Das Sulfat schied sich normal ab und wog feucht nach scharfem Absaugen 29 g.

2. Lösung 1 + 10 ccm HCl (1.19) + 1.5 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1.70$ ; also 1.568 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , d. i. 0.2441 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf 1 Mol. Nitrat) wurden mit Lösung 2 versetzt. Die Fällung wurde etwas verzögert. Der Niederschlag war schlecht filtrierbar — wahrscheinlich infolge Beimengung von Phosphat — und wog 22.5 g.

3. Lösung 1 + 10 ccm HCl (1.19) + 3 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1.70$ ; also 3.136 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , d. i. 0.4882 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf 1 Mol. Nitrat) wurde mit Lösung 2 versetzt. Die Flüssigkeit bleibt 1 Stunde klar, trübt sich allmählich. Das auskristallisierte Sulfat wog 13 g.

4. Lösung 1 + 10 ccm HCl (1.19) + 5 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1.70$ ; also 5.227 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , d. i. 0.8135 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf 1 Mol. Nitrat) mit Lösung 2 versetzt bleibt mehrere Tage lang klar.

Es kristallisierte kein Sulfat.

5. Wiederholung von Versuch 4 mit demselben Erfolg. Zu der klaren Lösung wurden dann 50 ccm einer Lösung von Schwefelsäure (42 %) zugesetzt, worauf langsam Sulfat auskristallisierte. Es war 4-Hydrat, wog 28 g und enthielt 8.29 g  $\text{ThO}_2$ .

Das Resultat dieser Versuche ist demnach, daß die Phosphorsäure einerseits die Geschwindigkeit der Abscheidung des Sulfats

stark vermindert, andererseits aber auch ganz beträchtlich auf das Sulfat lösend wirkt, so daß bei einigermaßen erheblichen Mengen Phosphorsäure in der Lösung überhaupt keine Sulfatfällung eintritt. Die nebenstehende Fig. 4 enthält die ausgefällten Sulfatmengen in Abhängigkeit von der zugesetzten Phosphorsäuremenge. Die Extrapolation der Kurve zeigt, daß bereits bei Zusatz von

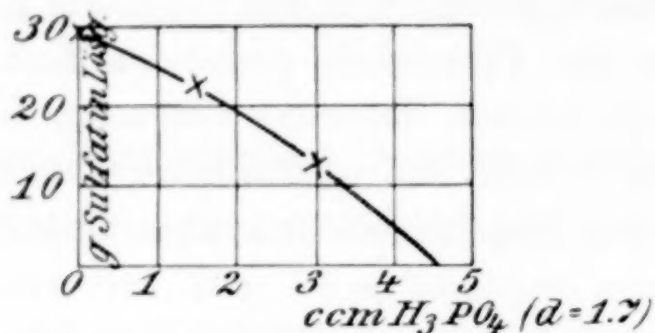


Fig. 4. Ausfällung von Thoriumsulfat bei Gegenwart von Phosphorsäure.

4.5 ccm  $H_3PO_4$  ( $d=1.7$ ; also 4.705 g  $P_2O_5$ , d. i. 0.7323 Mol.  $P_2O_5$  auf 1 Mol. Nitrat) überhaupt keine Sulfatfällung mehr eintritt. Dies wird durch den oben angeführten Versuch 4 bestätigt. Die Ursache für diese technisch recht wichtige Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß das Thoriumphosphat nur sehr wenig dissoziiert ist, so daß also bei hinreichend großer Phosphorsäuremenge nicht mehr soviel  $Th^{+++}$ -Ionen in Lösung sind, als zur Erreichung des Löslichkeitsprodukts von Sulfat erforderlich sind. Bestätigt wird dies durch den Versuch 5, bei dem eine sehr große Vermehrung der Schwefelsäuremenge trotz der Gegenwart der Phosphorsäure noch eine relativ große Abscheidung von Thoriumsulfat hervorbrachte. Allerdings haben einige andere Versuche gezeigt, daß bei Anwesenheit von  $\frac{1}{2}$  Äquivalenten  $P_2O_5$  für das Thorium, die durch überschüssige Schwefelsäure ausgefällte Sulfatmenge nicht proportional der zugesetzten Säuremenge ist.

##### 5. Geschwindigkeit der Thoriumsulfatabscheidung.

Im Anschluß an die letzten Versuche wurde die Geschwindigkeit, mit der das Thoriumsulfat aus seinen übersättigten Lösungen auskristallisiert, ermittelt.

60 ccm Thoriumnitratlösung, die auf 5 ccm 1 g  $ThO_2$ , im ganzen also 12 g  $ThO_2$  enthielten, wurden mit soviel einer 45%igen  $H_2SO_4$ -Lösung versetzt, als dem Umsatz



entspricht, in einem Rührzylinder bei 30° gerührt und von Zeit zu Zeit durch Feststellung der Konzentration untersucht.

Es waren in Lösung:

nach	$\frac{1}{2}$	Stunden	noch	5.478%	Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
„	$1\frac{1}{2}$	„	„	3.812%	„
„	$3\frac{1}{2}$	„	„	3.695%	„
„	$5\frac{3}{4}$	„	„	3.653%	„
„	$24\frac{3}{4}$	„	„	3.477%	„

Wenn wir annehmen, daß der obige Umsatz fast vollständig im Sinn von links nach rechts vor sich geht, so werden bei dem Prozesse 1.574 g HNO<sub>3</sub> frei. Die Menge des Wassers in der Lösung ergibt sich folgendermaßen: Das spezifische Gewicht einer Nitratlösung, die 20 g ThO<sub>2</sub> in 100 ccm enthält, wurde zu 1.3 ermittelt. Demnach wiegen die 60 ccm 78.0 g. Das wasserfreie Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in der Lösung berechnet sich zu 21.8 g. Es bleiben also 56.2 g Wasser. Mit der Schwefelsäurelösung kamen 10.8 g Wasser hinzu, und durch die Bildung des Oktohydrats wurden 0.8 g Wasser verbraucht. Mit hin verbleiben 66.2 g Wasser in Lösung. Mit Berücksichtigung der oben erwähnten freigewordenen Salpetersäure ergibt sich also eine Salpetersäurelösung von 2.378%. Nach den früher angestellten Löslichkeitsversuchen von Sulfat in Salpetersäurelösung dürfte die Löslichkeit in einer 2.378%igen Lösung nur etwa 2.8% Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> betragen. Es scheint also, daß nach 25 Stunden die Übersättigung noch nicht vollkommen aufgehoben ist.

## 6. Rechnerische Prüfung der Löslichkeitsbestimmungen.

Eine rechnerische Kontrolle der oben (1—3) angeführten Löslichkeitsbestimmungen wird ermöglicht, wenn man den Zusammenhang der Dampfdrucke eines Salzhydrats und der damit im Gleichgewicht stehenden Lösung betrachtet.

Der Dampfdruck eines Salzhydrats bei seinem Umwandlungspunkt muß dem Dampfdruck der gesättigten Lösung dieses Salzes bei der Umwandlungstemperatur gleich sein. Nimmt man als Lösungsmittel des Salzes nicht reines Wasser, sondern z. B. eine Säurelösung, so ist deren Dampfdruck niedriger als der des Wassers und der Umwandlungspunkt des Salzes in dieser Säurelösung muß demnach auch bei tieferer Temperatur liegen als in reiner wässriger Lösung. Das ist hier in der Tat beobachtet worden. Denn in verdünnter

Schwefelsäure, in Salzsäure und in Salpetersäure findet die Umwandlung von Thoriumsulfat-8-Hydrat in Thoriumsulfat-4-Hydrat bei höheren Säurekonzentrationen bereits bei 30° statt, während sie in reinem Wasser erst bei 42° eintritt. Da nun der Dampfdruck von Thoriumsulfat-8-Hydrat bei 30° eine gegebene, wenn auch zunächst unbekannte GröÙe ist, so folgt, daß die Partialdampfdrucke des Wassers der drei Säurelösungen, die mit Thoriumsulfat-8-Hydrat und Thoriumsulfat-4-Hydrat bei 30° im Gleichgewicht sind, identisch sein müssen.

Es liegen nun zwar für Schwefelsäurelösungen Messungen des Partialdampfdrucks von Wasser vor, nicht aber für Salzsäure- und Salpetersäurelösungen.

Deswegen mußte der Partialdruck des Wassers für diese Säuren berechnet werden. Zu diesem Zweck benutzten wir die RAOULTsche Formel:

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n^1}{n+N} \text{ in der Umformung } p' = \frac{N}{n+N} \cdot p.$$

Allerdings mußte es zuerst fraglich erscheinen, ob diese Formel hier zur Anwendung kommen darf. Einerseits nämlich sind die fraglichen Konzentrationen der Säuren bereits sehr erheblich, andererseits ist der Dissoziationsgrad der Säuren bei dieser Konzentration mit Sicherheit nicht festzustellen und schließlich haben konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure auch einen merklichen Partialdampfdruck von HCl und HNO<sub>3</sub>, während die RAOULTsche Formel nur für einen nichtflüchtigen gelösten Stoff abgeleitet ist. Nachdem DOLEZALEK<sup>2</sup> gezeigt hat, daß der Logarithmus der Wasserdampfdrucke konzentrierter Lösungen durch gerade Linien dargestellt werden kann, erschien es nicht unmöglich, daß auch die RAOULTsche Formel für die Berechnung des Dampfdruckes geeignet sei.<sup>3</sup> Dazu mußten im vorliegenden Falle allerdings die Dissoziationen

<sup>1</sup>  $p$  = Dampfdruck von reinem Wasser,  $p'$  = Dampfdruck der Lösung,  $N$  = Anzahl der Wassermolekel,  $n$  = Zahl der gelösten Molekel in der Lösung.

<sup>2</sup> *Ber. d. deutsch. physik. Ges.* 1903.

<sup>3</sup> Geht man von der RAOULTschen Formel:  $\frac{p'}{p} = \frac{N}{n+N}$  aus, und berücksichtigt, daß der gelöste Stoff dissoziiert ist, so erhält man die Formel:  $\frac{p'}{p} = \frac{N}{b n + N}$ , wo  $b$  die Anzahl der bei der Dissoziation von 1 Molekül entstehenden Ionen ist. Logarithmiert man diese Formel, so erhält man:

$$\ln \frac{p'}{p} = \ln \frac{N}{b n + N} = - \ln \left( 1 + \frac{b n}{N} \right) = - \left( \frac{b n}{N} - \frac{(b n)^2}{2 N^2} + \dots \right)$$

der gelösten Stoffe berücksichtigt werden und wir haben zunächst rein empirisch versucht, die Brauchbarkeit der RAOULTschen Formel für ziemlich hoch konzentrierte Salzlösungen zu prüfen unter der — natürlich nicht zutreffenden — Annahme, daß der gesamte gelöste Stoff vollständig dissoziiert sei. Tatsächlich lassen sich nun bei mittleren Salzkonzentrationen die Wasserdampfdrucke nach der RAOULTschen Formel  $p' = \frac{N}{b n + N} \cdot p$  ziemlich gut berechnen, wenn  $b$  die Anzahl der möglichen Ionen ist. In der folgenden Tabelle 7 sind die nach der angegebenen Formel für verschiedene Lösungen berechneten Dampfdrucke mit der experimentell gefundenen zusammengestellt.

(Siehe Tabelle 7, S. 286.)

Diese Tabelle zeigt, daß bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen die in der angegebenen Weise modifizierte RAOULTsche Formel Näherungswerte für die Dampfdrucke von Salz- und Säurelösungen mittlerer Konzentrationen ergibt, so daß wir für unseren Fall die Rechnung damit durchführen konnten.

Bei 30° findet die Umwandlung von Thoriumsulfat-8-Hydrat in Thoriumsulfat-4-Hydrat statt:

in Schwefelsäure von 33 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
in Salzsäure von 19.5 %  $\text{HCl}$ ,  
in Salpetersäure von 31.0 %  $\text{HNO}_3$ .

Der Dampfdruck einer Salzsäure von 19.5 %  $\text{HCl}$  ist nach der angegebenen Formel bei 30° = 25.47 mm.<sup>1</sup> Der Dampfdruck einer 31 %igen Salpetersäure ist nach derselben Formel 25.11 mm, und der einer 33 %igen Schwefelsäure 24.81 mm, während REGNAULT experimentell für eine 33 %ige Schwefelsäure (30°) = 22.15 mm fand.<sup>2</sup> Es zeigt sich also tatsächlich, daß die bei 30° mit Thoriumsulfat-8-Hydrat und Thoriumsulfat-4-Hydrat gleichzeitig im Gleichgewicht stehenden Säurelösungen denselben Dampfdruck besitzen, was oben als notwendig bezeichnet worden war. Die Abweichungen

Mit Vernachlässigung der höheren Potenzen erhält man:  $\ln \frac{p'}{p} = - \frac{b n}{N}$ , was mit der Formel von DOLEZALEK  $-\frac{\partial \ln p'}{\partial \nu} = a$  übereinstimmt für  $\nu = \frac{n}{N}$ , und wenn die empirische Konstante  $a$  bei DOLEZALEK =  $b$  wird.

<sup>1</sup> Siehe die Tabelle 2 der folgenden Mitteilung.

<sup>2</sup> Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, S. 166.

Tabelle 7.

Berechnung der Wasserdampfdrucke in Lösungen nach der Formel:

$$p' = \frac{N}{N + b n} \cdot p.$$

	<i>t</i> Temperatur	<i>N</i> Mol. H <sub>2</sub> O	<i>n</i> Mol. Subst.	<i>b n</i> ( <i>b</i> = Anz. d. Ion)	<i>p'</i> (berechnet)	<i>p'</i> (gefunden)	<i>p</i> Druck des reinen Wassers	Beobachtet
NaCl-Lösg. 19.48 % <i>b</i> = 2	70	4.472	0.333	0.666	203.5	205.5	233.8	Nicol, Landolt-Börnst. (L. B.) 165
	75	4.472	0.333	0.666	251.9	253.9	289.3	
	80	4.472	0.333	0.666	309.4	312.0	355.5	
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -Lösg. 25.35 % <i>b</i> = 3	—	5.555	0.130	0.390	60.55	61.7	64.8	Tammann L. B. 157
	—	5.555	0.130	0.390	123.2	124.5	131.9	
	—	5.555	0.130	0.390	216.2	219.6	231.3	
	—	5.555	0.130	0.390	482.2	490.9	516.1	
CuSO <sub>4</sub> -Lösg. 23.16 % <i>b</i> = 2	—	5.555	0.145	0.290	72.42	73.9	76.2	Tammann L. B. 165
	—	5.555	0.145	0.290	116.8	119.5	122.9	
	—	5.555	0.145	0.290	168.2	172.9	177.0	
	—	5.555	0.145	0.290	343.1	352.3	361.0	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösg. 10.89 % <i>b</i> = 3	0	5.555	0.110	0.333	4.320	4.342	4.579	R. Helmholtz L. B. 167
	20	5.555	0.110	0.333	16.43	16.55	17.406	
	28.1	5.555	0.110	0.333	26.67	26.92	28.267	
	35.1	5.555	0.110	0.333	39.70	40.12	42.085	
	47.0	5.555	0.110	0.333	74.74	75.58	79.23	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösg. 24.26 % <i>b</i> = 3	5	4.207	0.247	0.741	5.749	5.478	6.528	Regnault
	10	4.207	0.247	0.741	7.803	7.712	9.179	
	15	4.207	0.247	0.741	10.82	10.64	12.728	
	20	4.207	0.247	0.741	14.80	14.48	17.41	
	25	4.207	0.247	0.741	20.00	19.52	23.55	
	30	4.207	0.247	0.741	26.82	26.12	31.55	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösg. 33.10 % <i>b</i> = 3	35	4.207	0.247	0.741	35.58	34.77	41.85	Regnault L. B. 166.
	5	3.716	0.3378	1.0134	5.13	4.42	6.528	
	10	3.716	0.3378	1.0134	7.21	6.4	9.179	
	15	3.716	0.3378	1.0134	10.0	8.99	12.728	
	20	3.716	0.3378	1.0134	13.68	12.32	17.406	

sind natürlich darauf zurückzuführen, daß zur Berechnung der Dampfdrucke nur eine Näherungsformel verwendet werden konnte; außerdem kommt noch in Betracht, daß die Umwandlungspunkte als Schnittpunkte zweier in sehr spitzem Winkel sich schneidenden Kurven ermittelt sind, so daß die fraglichen Werte nur annähernd Geltung haben.

Aus dieser Rechnung folgt auch, daß der Dampfdruck von Thoriumsulfat-8-Hydrat bei 30° 22.1 mm beträgt<sup>1</sup> und aus der annähernden Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes ergibt sich, daß die Konzentration der gelösten Ionen in den drei Säurelösungen, die mit Thoriumsulfat-8-Hydrat und Thoriumsulfat-4-Hydrat im Gleichgewicht sind, gleich sein müssen. Tatsächlich ergibt sich nun für die Ionenkonzentration der Schwefelsäure ( $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) 0.271, für die Salpetersäure ( $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ) 0.257, für die Salzsäure ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) 0.239. (Ionenkonzentration = Anzahl der Ionen, die auf 1 Mol. Wasser treffen.)

#### 7. Folgerungen aus den Löslichkeitsversuchen über die technische Reinigung des Thoriums nach dem Sulfatverfahren.

Wie in der Einleitung bereits angedeutet wurde, ist der wichtigste Punkt der Reinigung des Thoriums nach dem Sulfatverfahren die Ausfällung des kristallisierten 8-Hydrats aus einer konzentrierten Chlorid- oder Nitratlösung. Die angeführten Löslichkeitsbestimmungen erlauben die Beantwortung einer Anzahl Fragen, die bei der Ausführung dieses Prozesses sich ergeben, nämlich:

1. Wäre es rationeller, die Sulfatfällung in Salpetersäure, anstatt wie gewöhnlich in salzsaurer Lösung vorzunehmen?

2. Welchen Einfluß haben Säureüberschüsse, die bei Auflösung des Hydroxyds angewandt wurden?

3. Welchen Einfluß auf die Ausbeute hat die Anwendung von überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

4. Wie ist die Ausfällung des schleimigen 4-Hydrats zu verhindern?

1. Beim Auflösen des Hydroxyds, das in Thoriumsulfat verwandelt werden soll, verwendet die Technik ausschließlich Salzsäure und nicht die sehr viel teurere Salpetersäure, die an und für sich auch brauchbar wäre. Es könnte nur möglich erscheinen, daß trotz ihres viel höheren Preises die Salpetersäure Vorteile, böte, wenn sie nämlich größere Ausbeute an Sulfat ergäbe. In der Tat ist das nun durchaus nicht der Fall. Die bei der Sulfatfällung schließlich entstehende Lösung, die für die Ausbeute maßgebend ist, enthält die

<sup>1</sup> Es ist richtiger, den REGNAULTSchen Wert anzunehmen, weil die nach der Formel berechneten Zahlen, wie die Tabelle 7 zeigt, alle für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu hoch ausfallen.

gesamte vorher an Thorium gebundene Säuremenge und zwar wenn man von neutralem Chlorid bzw. Nitrat ausgeht, für eine Lösung, die

10	20	30% $\text{ThO}_2$ enthält
5.52	11.04	16.57% $\text{HCl}$ oder
9.54	19.05	28.59% $\text{HNO}_3$ .

Nun sieht man aus der Fig. 3, daß zwar Salpetersäure von geringer Konzentration — bis zu etwa 5% — weniger Thoriumsulfat löst als entsprechend konzentrierte Salzsäure. Von da an ist die Löslichkeit in Salpetersäure erheblich größer als in Salzsäure. Da nun auch bei einer 10%igen  $\text{ThO}_2$ -Lösung schon eine 5.52%ige  $\text{HCl}$ -Lösung entsteht, so würde auch, ganz abgesehen vom Kostenpunkt, die Salpetersäure für die Reinigung des Thoriumsulfats weniger rationell sein als die Salzsäure. Immerhin ist es in der Fabrikation bisweilen nicht zu vermeiden, Nitratlösungen in Sulfate umzuwandeln, wenn nämlich das Endprodukt fehlerhaft, d. h. verunreinigt ist. In diesem Falle wird man mit größeren Verlusten an Thorium in der Sulfat-Mutterlauge rechnen müssen, als bei normaler Verarbeitung des Chlorids.

2. Die Anwendung eines Überschusses von Salzsäure beim Auflösen des Hydroxyds, die man in der Technik meist ängstlich vermeidet, ist für die Ausbeute nicht schädlich, wie die Fig. 3 ergibt. Die bei der Umsetzung des Thoriumchlorids mit Schwefelsäure entstehende Salzsäuremenge ist unter allen Umständen so groß, daß die entstehende Lösung hinter dem Maximum auf dem absteigenden Zweige der Löslichkeitslinie sich befindet. Ein größerer Zusatz von Salzsäure vermindert also die Löslichkeit; doch darf er nicht zu groß werden, damit der Umwandlungspunkt (siehe unter 2.) nicht überschritten wird. Anders liegt die Sache bei der Salpetersäure. Hier ist das Maximum so weit nach rechts verschoben, daß event. bei Anwendung von mehr Salpetersäure als dem neutralen Thoriumnitrat entspricht, eine Erhöhung der Löslichkeit eintreten kann, die dann nur durch größeren Zusatz von Salpetersäure wieder vermindert werden könnte, wobei man dann aber bald in das kritische Gebiet käme, wo Bildung des unerwünschten 4-Hydrats stattfinden kann. Jedenfalls aber ist es ersichtlich, daß durch Säureüberschuß keine sehr wesentliche Minderung der Ausbeute stattfindet.

3. Die Löslichkeitskurve der Fig. 2 ergibt, daß es am richtigsten wäre, zur Fällung des Thoriums so viel Schwefelsäure hinzuzusetzen, daß außer der dem vorhandenen Thorium äquivalenten

Menge noch etwa  $\frac{1}{2}\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lösung bleibt, da bei diesem Gehalt ein relatives Minimum der Löslichkeit vorliegt. Größere Überschüsse an Schwefelsäure erhöhen dann zunächst die Löslichkeit und vermindern somit die Ausbeute, wenn auch nur unerheblich, da die Differenz zwischen Minimum und Maximum nur etwa  $0.3\%$  beträgt, was noch nicht  $10\%$  der gesamten in der Mutterlauge befindlichen Menge bedeutet. Durch stärkere Überschüsse von Schwefelsäure könnte man nun die Löslichkeit ganz erheblich herabdrücken und damit die Ausbeute verbessern, doch wäre das im ganzen wohl kein Vorteil, da man auf diese Weise eine sehr stark saure Mutterlauge erhielte, die sehr schlecht zu verarbeiten ist. Ganz anders liegt die Sache, wenn in dem Thorium noch Phosphorsäure enthalten ist. In diesem Falle gelingt es, die stark lösende Wirkung der Phosphorsäure (siehe Abschnitt 4) durch erhebliche Überschüsse an Schwefelsäure einzuschränken, wodurch event. solche Vorteile entspringen können, daß dagegen der eben erwähnte Nachteil nicht in Frage kommt.

4. Um beim Ausfällen des Thoriumsulfats mit Sicherheit das (kristallinische) 8-Hydrat und nicht das flockige, schlecht filtrierbare 4-Hydrat zu erhalten, muß unter allen Umständen bei der Fällung eine Temperatur unterhalb  $42^\circ$  eingehalten werden, da oberhalb dieser Temperatur stets 4-Hydrat entstehen würde. Diese Grenztemperatur wird aber noch sehr stark erniedrigt werden müssen, weil wir es ja nicht allein mit rein wässrigen Lösungen zu tun haben, sondern mit verhältnismäßig stark konzentrierten Säurelösungen, die event. auch noch geringe Mengen anderer Verunreinigungen (Ca, Fe, seltene Erden) enthalten, welche alle auf die Umwandlungstemperatur erniedrigend wirken.

Aus den Rechnungen des vorigen Abschnittes geht hervor, daß bei  $30^\circ$  die Umwandlung von 8-Hydrat in 4-Hydrat eintritt, wenn eine Ionenkonzentration von rund 0.25 vorhanden ist, d. h. wenn auf 1 Mol. Wasser 0.25 Ionen — völlige Dissoziation der fraglichen Säuren vorausgesetzt — kommt. Nimmt man nun die einfachsten Arbeitsbedingungen, d. h. eine neutrale Thoriumsalzlösung und die ihr äquivalente Menge Schwefelsäure an, so dürften keinesfalls mehr als  $0.25/8$  Thoriumionen auf 1 Mol. Wasser kommen — da ja für jedes Thoriummolekül der neutralen Chloridlösung 8-Ionen ( $4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$ ) entstehen.

Auf Gramme umgerechnet ergibt sich, daß höchstens 7.25 g Th = 8.25 g  $\text{ThO}_2$  auf 18 g Wasser gelöst sein dürfen oder daß

man höchstens eine Lösung von 31.4%  $\text{ThO}_2$  zur Fällung anwenden darf. In der Praxis wird man allerdings so weit nicht gehen, denn da man zum Fällern, um das Volumen nicht allzusehr zu vergrößern, eine ziemlich konzentrierte Schwefelsäure verwendet, die beim Verdünnen noch eine merkliche Wärmemenge entwickelt, so muß auch damit gerechnet werden, daß die so entstehende Temperaturerhöhung schon bei geringeren Konzentrationen Bildung von 4-Hydrat veranlassen kann, so daß es zweckmäßig ist, erheblich unterhalb dieser Grenzkonzentration zu bleiben. Besonders aber muß darauf geachtet werden, daß bei Gegenwart von größeren Überschüssen an Säuren die Bildung des 4-Hydrates leichter und bei niedrigeren Temperaturen eintritt, als in ganz neutralen Lösungen, und daraus erklärt sich die praktisch oft beobachtete Tatsache, daß die Sulfatfällung um so besser erfolgt und sich bei um so höherer Konzentration ausführen läßt, je reiner bereits das angewandte Thorium ist. Es fallen dann nämlich die sonst bei merklich verunreinigten Materialien zur Auflösung stets erforderlichen Säureüberschüsse fort, die ebenso wie die Verunreinigungen selbst Bildung des 4-Hydrats begünstigen.

#### 8. Einige physikalische Konstanten von Thoriumnitratlösungen.

Die „Fertigstellung“ des Thoriumnitrats erfolgt in der Weise, daß zunächst aus dem reinen Sulfat durch Ammoniak Hydroxyd hergestellt wird. Dies löst man in Salpetersäure und verdampft die Lösung entweder auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme, bis der für die Handelsware erforderliche Oxydgehalt erreicht ist. Da es sowohl für diese Eindampfoperation, wie auch in der Glühstrumpftechnik bei der Verarbeitung der Imprägnierungsflüssigkeit gelegentlich erwünscht ist, die Konzentration von Thoriumnitratlösung durch eine einfache physikalische Messung zu bestimmen oder zu kontrollieren, haben wir sowohl die spezifischen Gewichte wie auch das Brechungsvermögen von reinen Thoriumnitratlösungen ermittelt.

Da das gewöhnliche Thoriumnitrat stets schwefelsäurehaltig ist, mußte zuerst ein vollständig schwefelsäurefreies Salz hergestellt werden. Zu dem Zweck wurden 100 g des vorhandenen Nitrats durch Ammoniak gefällt. Die Flüssigkeit wurde dann auf freier Flamme kurz aufgeköcht, der Niederschlag auf einer Nutsche abgesaugt und wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigte. Der Rückstand

wurde in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Zwei Glühbestimmungen des gewonnenen Salzes ergaben 47.66 %  $\text{ThO}_2$ , so daß das verwandte Thoriumnitrat der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ungefähr entspricht.

Zur Herstellung der verschiedenen Konzentrationen wurde nun zunächst eine Lösung hergestellt, die so viel Nitrat enthielt, daß genau 20 g  $\text{ThO}_2$  in 100 ccm Lösung vorhanden waren. Von dieser Lösung ließen wir aus einer Bürette 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 ccm in einen 50 ccm Meßkolben fließen und erhielten so die erforderlichen Konzentrationen.

Nach der Ermittlung des Brechungskoeffizienten mittels des ABBESchen Eintauchrefraktometers erfolgte an jeder Lösung die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem SPRENGELschen Pyknometer. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8.

Dichten und Brechungskoeffizienten von Thoriumnitratlösungen bei 15°.

g $\text{ThO}_2$ in 100 ccm Lösung	Gewichtsproz. g $\text{ThO}_2$ in 100 g Lösung	Dichte der Lösung 15° / 15°	Schattengrenze im Eintauchre- fraktometer (15°)	Absoluter Brechungs- koeffizient
0.4	0.3976	1.0061	19.1	1.33478
1	0.9862	1.014	21.8	1.33582
2	1.9365	1.0327	27.6	1.33804
3	2.863	1.0483	33.4	1.34025
4	3.760	1.0639	40.2	1.34283
5	4.631	1.0796	45.7	1.34489
6	5.473	1.0962	52.0	1.34724
8	7.082	1.1297	65.8	1.35235
10	8.614	1.1609	79.5	1.35732
12	10.06	1.1926	92.2	1.36188

Die Messungen sind bei 15° vorgenommen. Daher liegt für reines Wasser die Schattengrenze des Refraktometers bei Teilstrich 17, nicht beim Teilstrich 15, wie es für diesen Refraktometer bei Zimmertemperatur (17°) eigentlich vorgesehen ist.

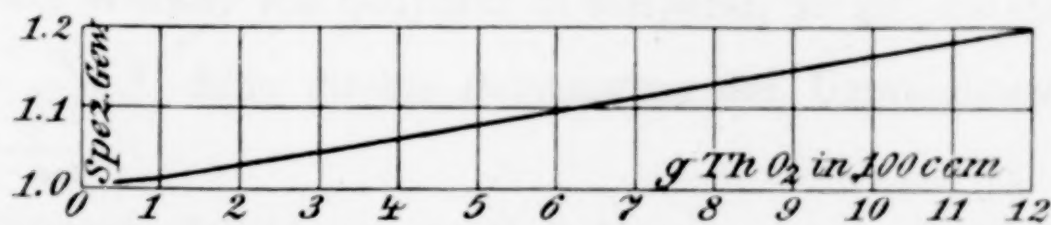


Fig. 5. Spezifisches Gewicht von Thoriumnitratlösungen.

Die beiden Figg. 5 und 6 stellen die Zahlen dieser Tabelle 8 dar und gestatten die Interpolation.

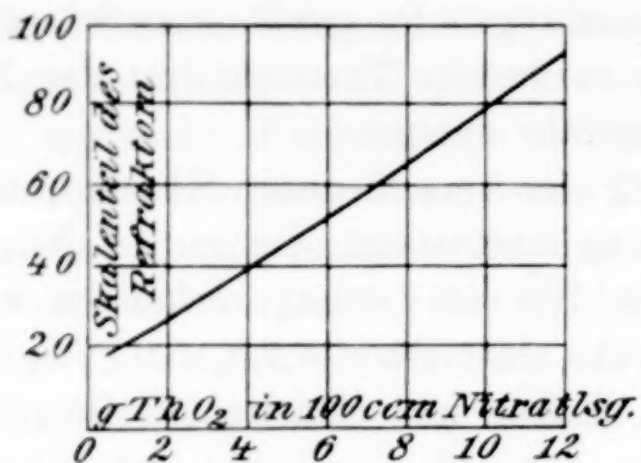


Fig. 6. Brechungskoeffizient der Thoriumnitratlösungen in Skalenteilen.

Berlin N, Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium. 1. Mai 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1910.

## Hydratationswärme und Dampfdruck von Thoriumsulfat-hydraten.

Von

I. KOPPEL.

In der vorstehenden Mitteilung<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß die Umwandlung von Thoriumsulfat-8-Hydrat in 4-Hydrat, welche in reinem Wasser bei 42° erfolgt, bereits bei 30° stattfindet in einer Schwefelsäure von 33%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Salzsäure von 19.5%  $\text{HCl}$  oder in Salpetersäure von 31%  $\text{HNO}_3$ . Da jede dieser Säuren von der angegebenen Konzentration gleichzeitig mit 8-Hydrat und 4-Hydrat im Gleichgewicht steht, so müssen ihre Partial-Wasserdampfdrucke einander, sowie dem Wasserdampfdruck von Thoriumsulfat-8-Hydrat bei 30° gleich sein. Diese Forderung der Theorie bestätigte sich, denn die Anwendung der RAOULTSchen Formel ergab für alle drei Säuren denselben Wert des Dampfdruckes, im Mittel nämlich 25.13 mm, was gleichzeitig der Dampfdruck des Thoriumsulfat-8-Hydrats bei 30° ist. Trotz dieser Übereinstimmung erschien es mir nun wünschenswert, diese Zahl auch auf anderem Wege festzustellen. Die direkte Dampfdruckmessung an den Hydraten von Thoriumsulfat ist von vornherein ziemlich aussichtslos, weil bei der hohen Valenz des Thoriums und des Sulfatrestes, wie VAN'T HOFF gezeigt hat,<sup>2</sup> mit sehr erheblichen Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung zu rechnen ist. — Dagegen bot sich die Möglichkeit einer indirekten Bestimmung des Dampfdruckes aus der Beziehung dieser GröÙe zu der Wärmetönung, die die Umwandlung von Thoriumsulfat-8-Hydrat in 4-Hydrat begleitet. Ist nämlich  $F = \frac{P}{p}$  das Verhältnis des Dampfdruckes von reinem Wasser zu dem Krystallwasserdruck von 8-Hydrat und  $Q$  die Umwandlungswärme (für 1 Mol Wasser) von 8-Hydrat in 4-Hydrat, so gilt die Gleichung  $\frac{d \ln F}{dT} = \frac{Q}{2 T^2}$ .<sup>3</sup> Eine direkte Bestimmung der Umwandlungswärme

<sup>1</sup> S. 266.

<sup>2</sup> Ozeanische Salzablagerungen II, S. 65.

<sup>3</sup> VAN'T HOFF, Vorlesungen I, 1. Aufl., S. 54.

war nun gleichfalls wegen der sehr geringen Geschwindigkeit der Reaktion nicht ausführbar, wohl aber konnte diese Gröfse als Differenz der Lösungswärmen von Thoriumsulfat-8-Hydrat und 4-Hydrat ermittelt werden.

Nun sind diese Salze in reinem Wasser bei Zimmertemperatur nur wenig und auch nur langsam löslich;<sup>1</sup> dagegen werden sie, wie fast alle wenig löslichen Thoriumsalze, schnell in erheblichen Mengen von konzentrierteren Lösungen der Alkalioxalate und Alkalikarbonate aufgenommen, indem sich die leicht löslichen ziemlich komplexen Thorium-Alkalioxalate und die entsprechenden Karbonate bilden. Die Wärmetönung bei der Auflösung von Thoriumsulfat in einer der genannten Lösungen muß sich demnach als Summe sehr verschiedener Reaktionswärmen darstellen; das spielt aber hier gar keine Rolle, weil nur der Unterschied der Lösungswärmen festzustellen ist und weil — bei Anwendung gleicher Lösungen — der Endzustand der mit den verschiedenen Hydraten sich bildenden Flüssigkeiten im wesentlichen identisch sein muß. — Die Wahl unter den verschiedenen genannten für die Lösungsversuche brauchbaren Substanzen fiel schließlich auf Kaliumkarbonat, weil dies Thoriumsalze reichlich löst und weil die für die Berechnung der Versuche erforderlichen spezifischen Wärmen seiner Lösungen von MARIGNAC genau bestimmt sind.

#### Versuchsanordnung und Ergebnisse.

Die Bestimmung der Lösungswärmen der Thoriumsulfate erfolgte in einem Glaskalorimeter von etwa 650 ccm Inhalt, das in einem grofsen versilberten Vakuumgefäfs stand. Der Rührer bestand aus Glas und rotierte ziemlich schnell. Zur Temperaturmessung diente ein BECKMANN'sches Thermometer, dessen Nullpunkt nach den Angaben eines geeichten Normalthermometers bei 12.628° C lag; diese Einstellung blieb während der ganzen Versuchsreihe unverändert.

Der Wasserwert des Apparates berechnet sich aus dem Gewicht des Kalorimeters (158 g), des Rührers (13.5 g) und dem eingetauchten Thermometervolumen (3 ccm) aus den bekannten spezifischen Wärmen von Glas und Quecksilber zu 33.99 cal. Die direkte Eichung mit warmem Wasser ergab als Wasserwert 33.5 cal.

<sup>1</sup> Siehe die vorstehende Mitteilung S. 270.

Mit letzterer Zahl wurde gerechnet, wobei zu bemerken ist, daß ein Fehler in diesem Wert keine große Rolle spielt.

Als Kalorimeterflüssigkeit diente eine Kaliumcarbonatlösung von 13.32% (1 Mol  $K_2CO_3$  auf 50 Mole Wasser); ihre spezifische Wärme (bestimmt zwischen 22° und 27°) beträgt nach MARIGNAC<sup>1</sup> 0.8458. Diese Flüssigkeit ist konzentriert genug, um erhebliche Mengen Thoriumsulfat aufnehmen zu können. Auf die Änderung ihrer spezifischen Wärme mit der Temperatur ist keine Rücksicht genommen.

Das Thoriumsulfat-8-Hydrat für die Versuche wurde durch Schwefelsäure aus dem sehr reinen Handelsnitrat ausgefällt und kam lufttrocken zur Verwendung. Die Bereitung von 4-Hydrat durch einfaches Trocknen von 8-Hydrat bei 90° ist nicht sicher, weil leicht weitergehende Entwässerung eintritt. Es wurde deswegen 8-Hydrat mit Wasser und etwas Schwefelsäure auf 70—80° erhitzt, das gebildete 4-Hydrat mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Das Material für Versuch 4b hatte einen Glührückstand von 53.62%  $ThO_2$ , das analog bereitete für 5b hatte 53.31%, während die Theorie für 4-Hydrat 53.26% verlangt.

Für die Ausführung der Versuche wurde zunächst das Kalorimeter mit 600 g Kaliumkarbonatlösung (13.32%) beschickt und der Apparat zusammengesetzt. Das aufzulösende Thoriumsulfat befand sich in einem zur sehr dünnwandigen Kugel aufgeblasenen Reagenzglas, das im Deckel des Kalorimeters so befestigt war, daß die Substanz ganz unter dem Flüssigkeitsspiegel lag. Gewöhnlich liefs man den Rührer bereits  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde vor dem Beginn des Versuches laufen, um vollständigen Temperatúrausgleich zu erhalten. War dies erreicht, so beobachtete man noch etwa 10 Minuten den Gang der Temperatur, die in der üblichen Weise etwas unter der Zimmertemperatur lag. Wenn der Thermometergang regelmäfsig war, so durchstiefs man in einem bestimmten Augenblick die Substanzkugel und sorgte dafür, daß alles Sulfat in die Flüssigkeit gelangte. Dann wurde das Thermometer weiter beobachtet, bis sein Gang wieder ganz regelmäfsig geworden war, was etwa nach 5 bis 10 Minuten eintrat. Mit der Feststellung, daß kein ungelöstes Salz zurückgeblieben war, schlofs der Versuch ab.

Die „wahre“ Temperaturerhöhung bei der Reaktion wurde auf graphischem Wege bestimmt, wie SCHIMPF<sup>2</sup> kürzlich beschrieben hat.

Eine ganz einwandfreie Berechnung der Versuchsergebnisse ist

<sup>1</sup> Oeuv. compl. II, p. 627.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 71 (1910), 262.

nicht möglich, weil je nach der aufgelösten Salzmenge die Zusammensetzung der Endflüssigkeit etwas wechselt und ihre spezifische Wärme nur angenähert bekannt ist; es kommt noch hinzu, daß das austretende Kristallwasser die Menge der Kalorimeterflüssigkeit vermehrt. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß die verschiedenen möglichen Rechnungsarten keine ins Gewicht fallenden Abweichungen voneinander ergeben, habe ich schließlich die Wärmetönungen ( $W$ ) einheitlich nach der Formel

$$W = \frac{[33.5 + b + 0.8458 \times 600] \cdot t \cdot M}{a}$$

berechnet. Es ist 33.5 der Wasserwert des Apparates, 0.8458 die spezifische Wärme der Karbonatlösung,  $a$  die abgewogene Menge Thoriumsulfat-8-Hydrat oder 4-Hydrat,  $b$  die in diesem enthaltene Wassermenge,  $M$  die Molekulargewichte der Salze (568.5 und 496.5) und  $t$  die beobachtete Temperatursteigerung.

Zu den Vorversuchen (1a, 1b, 2a) benutzte ich das gewöhnliche reine (gutgetrocknete) Kaliumkarbonat und ein durch Trocknen hergestelltes 4-Sulfat. Für die Endversuche (4a, 4b, 5a, 5b) kamen reinstes Kaliumkarbonat (pro analysi, KAHLBAUM) nach sorgfältiger Trocknung zur Anwendung, sowie die beiden 4-Hydratproben, deren Darstellung und Analyse S. 295 angegeben ist.

(S. Tabelle 1, S. 297.)

Die Übereinstimmung der Endversuche ist hinreichend, wenn man berücksichtigt, daß für 4b und 5b verschiedene Sulfatpräparate zur Verwendung kamen.

### Berechnung der Versuchsergebnisse.

#### a) Dampfdruck und Hydratationswärme.

Der Zusammenhang zwischen der Hydratationswärme eines Salzhidrats und Kristallwasserdampfdruck des entstehenden Hydrats ist gegeben durch die Formel<sup>1</sup>

$$\frac{d \ln F}{dT} = \frac{d \ln \frac{p}{p'}}{dT} = \frac{Q}{2T^2}, \quad (1)$$

deren integrierte Form lautet:

<sup>1</sup> VAN'T HOFF, Vorlesungen, 1. Aufl. I., S. 54.

Tabelle 1.

Lösungswärme der Thoriumsulfathydrate (L.) in Kaliumkarbonatlösung (13.32 %).

Im Kalorimeter sind 600 g  $K_2CO_3$ -Lösung.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Nr. des Ver- suches	Angew. Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O g (= a)	Angew. wasserfreies Sulfat g	Hydrat- wasser (b) in a g	Mittel- temperatur ° C	Temperatur- anstieg korr. ° C	Molare Lösungs- wärme L. von Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O in cal	Mittel- werte von 7	Bemerkungen
1 a	18.676	13.94	4.7	14.36	0.895	14870		Vorversuch
2 a	25.367	18.929	6.4	14.80	1.1715	14374		"
4 a <sup>1</sup>	22.1582	16.542	5.616	15.69	1.067	14966	} 14944	Endversuch
5 a	16.6930	12.461	4.232	15.95	0.811	14923		"
	Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O							
1 b	14.0038	11.973	2.031	13.66	1.508	29037		Vorversuch
4 b	13.997	11.967	2.03	15.52	1.485	28610	} 28467	Endversuch
5 b <sup>2</sup>	14.9641	12.793	2.171	16.09	1.593	28325		"

Differenz der Mittelwerte = 13523 cal = Wärmetönung der Reaktion  $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 4H_2O = Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ .

<sup>1</sup> Versuch 3 a ging verloren infolge unvollständiger Auflösung.

<sup>2</sup> Im Kalorimeter sind nur 591.4 g Lösung.

$$\ln \frac{F_1}{F_2} = \ln \frac{\frac{p_1}{p_1'}}{\frac{p_2}{p_2'}} = \frac{Q}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2)$$

Hier bedeutet  $T$  die absolute Temperatur,  $Q$  die Wärmetönung bei Bindung von 1 Mol Wasser,  $p_1$  und  $p_2$  die Dampfdrucke von reinem Wasser bei  $T_1$  und  $T_2$  und  $p_1'$ ,  $p_2'$  die Dampfdrucke des wasserreicheren Hydrats bei  $T_1$  und  $T_2$ .

In der vorstehenden Mitteilung ist angegeben, wie man den Dampfdruck von  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei  $30^\circ$  ( $p_1'$ ) berechnen kann; die direkte Bestimmung von  $Q$  ist soeben beschrieben worden; um also die beiden Größen nach Formel 2 vergleichen zu können, bedarf es noch der Kenntnis des Dampfdruckes von  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $p_2'$ ) bei einer zweiten Temperatur. Diese Zahl kann man nun gleichfalls — und zwar für den Umwandlungspunkt ( $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $42^\circ$  — aus der bekannten Zusammensetzung der gesättigten Lösung<sup>1</sup> nach der RAOULTSchen Formel berechnen.

Alle Daten, die zur Berechnung der Dampfdrucke von  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei  $30$  und  $42^\circ$  aus der Zusammensetzung der mit ihm in Gleichgewicht stehenden Lösungen (nach RAOULTS Formel) Verwendung gefunden haben, sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Dampfdrucke der Lösungen ( $p'$ ), die mit  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gleichzeitig im Gleichgewicht sind  $p' = p \cdot \frac{N^2}{b n + N}$ .

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Art der Lösung	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Wasser- dampfdruck $p$	$N$	$n$	$b$	$p'$	Mittelwert	$\frac{p'}{p} = \frac{N}{b n + N}$
Ges. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. In $100\text{H}_2\text{O}$ sind $3.5\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	42	61.13	5.555	0.0082	3	60.87		0.9959
Salzsäure 19.5 %	30	31.55	4.472	0.534	2	25.47	} 25.13	0.8072
$\text{HNO}_3$ von 31 %	30	31.55	3.832	0.4921	2	25.11		0.7960
$\text{H}_2\text{SO}_4$ von 33 %	30	31.55	3.722	0.3367	3	24.81		0.7865

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 67, 270.

<sup>2</sup> Bezeichnungen siehe S. 284.

Mit Hilfe der Zahlen der Tabelle 2 ergibt sich für die linke Seite der Gleichung (2) (unter Benutzung des Mittelwertes)

$$\ln \frac{F_1}{F_2} = \ln \frac{\frac{p_{30}}{p'_{30}}}{\frac{p_{42}}{p'_{42}}} = \ln \frac{\frac{31.55}{25.13}}{\frac{61.13}{60.87}} = 0.2267,$$

woraus weiterhin die Hydratationswärme = 14424 berechnet wird.

Für die rechte Seite der Gleichung (2) erhält man mit der direkt gemessenen Hydratationswärme (Mittelwert = 13523 cal)

$$\frac{Q}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-13523}{4 \cdot 2} \left( \frac{1}{315} - \frac{1}{303} \right)^1 = 0.2126.$$

Die Übereinstimmung der einerseits aus Dampfdrucken, andererseits aus der Hydratationswärme berechneten Ausdrücke, die nach Gleichung (2) identisch sein sollen, sowie demnach die der berechneten Wärmetönung (14424) mit der gefundenen (13523) ist also gut, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Dampfdrucke aus schlecht interpolierbaren Werten ziemlich roher Löslichkeitsbestimmungen durch eine grobe Näherungsformel gefunden sind. Man darf deswegen diese Übereinstimmung auch nicht überschätzen: In der vorstehenden Mitteilung (S. 285) ist angegeben worden, daß der Wasserdampfdruck einer Schwefelsäure von 33% bei 30° nach übereinstimmenden direkten Messungen von REGNAULT<sup>2</sup> und R. VON HELMHOLTZ<sup>3</sup> 22.2 mm beträgt, während die Rechnung (Tabelle 2) 24.81 mm ergibt. Die erstere Zahl ist natürlich die zuverlässigere; benutzt man sie bei der Berechnung von  $\ln \frac{F_1}{F_2}$ , so erhält man 0.3505, also einen stark abweichenden Wert. Hierbei darf allerdings nicht vergessen werden, daß bei dieser Rechnung mit REGNAULTS Zahl der Wert für  $F_2$  noch aus RAOULTS Formel gewonnen ist, die hier überall  $p'$  zu hoch liefert; der wahre Wert für  $p'_{42}$  müßte eine viel bessere Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Wärmetönung geben, die ja auch bei ausschließlicher Benutzung von RAOULTS Formel erreicht wird, weil dann Zähler und Nenner des

<sup>1</sup> Die gemessene Wärmetönung bezieht sich auf 4 Mole Wasser, es muß also der vierte Teil in Rechnung gesetzt werden.

<sup>2</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN MEYERHOFFER, S. 166.

<sup>3</sup> Ebenda S. 167.

Ausdruckes  $\ln \frac{F_1}{F_2}$  in gleicher Weise von ihren Fehlern beeinflusst werden.

Jedenfalls zeigt diese Betrachtung, daß verhältnismäßig kleine Ungenauigkeiten des Dampfdruckes sehr erhebliche Änderungen des Ausdruckes  $\ln \frac{F_1}{F_2}$  und damit der daraus berechneten Wärmetönung bedingen. Die oben gezeigte gute Übereinstimmung der mit Hilfe von RAOULTS Formel und Gleichung (2) berechneten Wärmetönung mit der experimentell ermittelten bestätigt also den bereits früher gezogenen Schluss, daß RAOULTS Formel auch in dem vorliegenden schwierigen Fall einigermaßen brauchbare Dampfdruckwerte liefert; es wäre aber nicht ratsam, die so gewonnenen Zahlen zur weiteren Berechnung von Wärmetönungen zu benutzen.

Nachdem die aus Löslichkeitsbestimmungen für 30° abgeleiteten Dampfdruckwerte von  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  durch die direkte Bestimmung der Hydratationswärme bestätigt worden sind, ist es auch berechtigt, mit Hilfe des letzteren Wertes die Dampfdruckformel von  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  aufzustellen.

Die Integration von  $\frac{d \ln F}{dT} = \frac{Q}{2 T^2}$  (1) ergibt:

$$\ln F = - \frac{Q}{2 T} + C \text{ oder } \log F = - \frac{Q}{2 \cdot 2.303 \cdot T} + C_1.$$

Für  $T = 315$  ( $t^\circ \text{C} = 42$ ) wird  $F = 1.004$  und  $\log F = 0.0017$ ; demnach ist, da  $Q = 3381$ ,

$$0.0017 = \frac{3381}{4.606 T} + C_1^1$$

$$C_1 = 0.0017 - 2.3303 = - 2.3286.$$

Hieraus folgt dann  $\log F = \log p - \log p' = \frac{3381}{4.606 T} - 2.3286$  und

$$\log p' = \log p - \frac{3381}{4.606 T} + 2.3286.$$

Eine Prüfung dieser Formel für den Dampfdruck ( $p'$ ) von  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ist aus Mangel an geeigneten Daten nicht möglich.

<sup>1</sup> Es muß der negative Wert von  $Q$  eingesetzt werden; s. VAN'T HOFF l. c.

b) Löslichkeit und Hydratationswärme der Thoriumsulfat-hydrate.

Für den Zusammenhang zwischen der Konzentration ( $C$ ) der gesättigten Lösung eines weniglöslichen, nicht oder wenig dissoziierten Stoffes und der (theoretischen) Lösungswärme ( $L$ ) besteht die Beziehung  $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{L}{2 T^2}$ , deren integrierte Form  $\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{L}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  die Gröfse  $L$  aus zwei Löslichkeitsbestimmungen bei  $T_1$  und  $T_2$  zu berechnen gestattet. Hat man nun die Löslichkeitslinien von zwei Hydraten desselben Salzes, so kann man aus der obigen Formel ihre beiden Lösungswärmen ermitteln und deren Differenz ergibt die Hydratationswärme des niedrigeren Hydrats. Für Thoriumsulfat-8-Hydrat und 4-Hydrat sind nun durch BAKHUIS-ROOZEBOOM<sup>2</sup> die Löslichkeitslinien bekannt und ich habe versuchsweise aus dessen Werten nach der obigen Formel die Lösungswärmen der Thoriumsulfathydrate berechnet, obwohl die genannten Voraussetzungen hier nicht erfüllt sind.

Die erforderlichen Daten wurden den ROOZEBOOMSchen Löslichkeitslinien entnommen, und zwar je zwei Punkte in der Nähe von 20° (17.5 und 22.5°) und in der Nähe von 42° (40 und 44°). Die folgende Tabelle enthält alle Daten:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Temp. in ° C	Konz. der Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 8 H <sub>2</sub> O-Lösg.	Konz. der Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 4 H <sub>2</sub> O-Lösg.	Berechnete Lösungswärme v. Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 8 H <sub>2</sub> O in cal	v. Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 4 H <sub>2</sub> O in cal	Hydrata- tionswärme (4—5) in cal
20	C <sub>17.5</sub> = 1.5 C <sub>22.5</sub> = 1.73	C <sub>17.5</sub> = 9.1 C <sub>22.5</sub> = 7.3	} +4894	-7565	12459
42	C <sub>40</sub> <sup>0</sup> = 3.22 C <sub>44</sub> <sup>0</sup> = 3.87	C <sub>40</sub> <sup>0</sup> = 3.74 C <sub>44</sub> <sup>0</sup> = 3.24	} +9150	-7130	16380

Man erkennt, daß die so berechnete Hydratationswärme sich nicht allzuweit von dem (bei etwa 16°) direkt bestimmten Wert (13523) entfernt und darf daraus wohl schließen, daß auch die berechneten Lösungswärmen als Orientierungswerte betrachtet werden können. Das starke Ansteigen der Lösungswärme des 8-Hydrats mit der Temperatur steht — wenigstens qualitativ — mit der stark zunehmenden Krümmung der Löslichkeitslinie im Einklang.

<sup>1</sup> Siehe die vorstehende Mitteilung S. 270.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 8. Mai 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1910

## Über das Bleicoulombmeter.

Erste Mitteilung.

Von

FRANZ FISCHER und KARL THIELE.

### Die Herstellung und das Verhalten einiger komplexer Flußsäuren und ihre Verwendbarkeit für das Bleicoulombmeter.

Es ist schon seit langem bekannt, daß Blei als Metall zusammenhängend durch den elektrischen Strom aus den Lösungen gewisser Bleisalze abgeschieden werden kann.

Als Elektrolyte kommen hierzu im allgemeinen in Betracht die Bleisalze solcher Säuren, welche leicht lösliche Bleisalze bilden, und welche weder an der Anode noch an der Kathode durch Oxidation oder Reduktion verändert werden, so daß die für ein Coulombmeter nötige Bedingung der Einheitlichkeit des Niederschlagproduktes garantiert ist.

Leicht lösliche Bleisalze, die dieser Anforderung genügen, gibt es in größerer Zahl. In erster Linie kommen in Betracht Bleiacetat, Bleisilikofluorid und Bleiborfluorid.

GLASER<sup>1</sup> hat die Raffination des Bleis unter Verwendung von Bleiacetat- und Bleinitratlösungen studiert. Letztere kommen für ein Coulombmeter nicht in Betracht, da Bleinitratlösungen stets schwach hydrolytisch gespalten sind und die dadurch entstehende freie Salpetersäure an der Kathode der Reduktion unterliegt. Dagegen ist gegen die Verwendung von Bleiacetatlösungen für ein Bleicoulombmeter prinzipiell nichts einzuwenden.

Viel sicherer aber als aus Bleiacetatlösung erhält man tadellose Bleiniederschläge aus der Lösung des kieselfluorwasserstoffsäuren und des borfluorwasserstoffsäuren Bleis. Die Verwendung beider Elektrolyte in der Praxis ist wohl zum ersten Male im amerikanischen Patent von BETTS<sup>2</sup> erwähnt. Die Bleiraffination in kieselfluorwasser-

<sup>1</sup> GLASER, Z. f. Elektrochem. 7 (1900), 365. 381.

<sup>2</sup> Siehe auch BETTS, D.R.P. Nr. 198288, Kl. 40 c, Gruppe 12.

stoffsaurer Lösung nach BETTS hat SENN<sup>1</sup> im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Dresden untersucht. Die Bleiraffination in borfluorwasserstoffsaurer Lösung hat MARDUS<sup>2</sup> im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg studiert.

Gleichzeitig und unabhängig von ihm hat im hiesigen Chemischen Institut der Universität MAXTED untersucht, ob die Fällung des Bleis aus borfluorwasserstoffsaurer Lösung für die Zwecke eines Bleicoulombmeters verwendbar ist. Ein Bleicoulombmeter hätte den großen Vorteil eines fast ebenso hohen Äquivalentgewichtes wie ein Silbercoulombmeter. Diese Versuche sind nicht veröffentlicht worden, sondern sie sind als Vorläufer der hier vorliegenden Arbeit zu betrachten und durch inzwischen erfolgte Verbesserungen der Methoden für die Veröffentlichung entbehrlich geworden. Es sei aber ausdrücklich festgestellt, daß MAXTED die ersten Versuche über den Geltungsbereich des Bleicoulombmeters mit borfluorwasserstoffsaurer Lösung gemacht hat.

Auch die Lösungen der Bleisalze einiger organischer Säuren sind für eine elektrolytische Bleiabscheidung günstig, so z. B. von p-Phenolsulfosäure.

Nach BETTS<sup>3</sup> kommen hier noch ferner in Betracht „die Sulfosäuren der Fett- und der aromatischen Reihe, so die Äthylsulfosäure, die Benzolmonosulfosäure, die Benzoldisulfosäure, die Methyl-Äthylschwefelsäure, ferner die Dithionsäure.“

Wir untersuchten noch eine Reihe von Bleisalzlösungen komplexer Art auf ihre Anwendungsfähigkeit, so die Lösung von Bleisulfat in Natriumthiosulfat, von Bleichlorid und Bleifluorid in Ammoniumformiat u. dgl. Die erreichbaren Bleikonzentrationen waren aber zu gering, und es wurden bei der Elektrolyse keine zusammenhängenden Bleiabscheidungen erzielt.

Für ein Bleicoulombmeter waren also diese Bleisalzlösungen unbrauchbar. Dagegen sahen wir bei den Voruntersuchungen, daß, außer der oben erwähnten p-Phenolsulfosäure für unsere Zwecke in erster Linie die Borfluorwasserstoffsäure und die Kieselfluorwasserstoffsäure geeignet waren. Diese beiden Säuren gehören zu den komplexen Flusssäuren, und es lag daher nahe, weitere komplexe Flusssäuren darzustellen und zu untersuchen, ob nicht die

<sup>1</sup> SENN, Z. f. Elektrochem. 11 (1905), 229.

<sup>2</sup> MARDUS, Dissertation, Technische Hochschule Charlottenburg 1908.

<sup>3</sup> l. c.

Lösungen ihrer Bleisalze für ein Bleicoulombmeter Anwendung finden könnten. Für die Versuche kamen die dritte, vierte und fünfte Gruppe des periodischen Systems in Betracht. Beginnen wir mit der dritten Gruppe.

### 1. Die Borfluorwasserstoffsäure.

Die Borfluorwasserstoffsäure bereiteten wir uns, indem in 40 bis 50%ige Flusssäure etwas mehr als die berechnete Menge Borsäure unter Eiskühlung in kleinen Portionen eingetragen wurde. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich, die so stark werden kann, daß die Paraffinbekleidung des Glasballons, in dem sich das Gemisch befindet, schmilzt. Nachdem die ganze Menge Borsäure eingetragen war, erhielten wir eine Borflusssäure von dem spez. Gew. 1.302 bei 15°.

Eine Analyse dieser Rohsäure ergab, daß in ihr Spuren organischer Substanz, nur Spuren Arsen, Eisen, Calcium, Natrium, dagegen beträchtlichere Mengen Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und event. überschüssige Flusssäure enthalten waren. Bleikarbonat wurde von dieser Säure natürlich nicht ohne Rückstand aufgelöst.

Da wir für die Bereitung der Elektrolyte eine reinere Säure haben wollten, versetzten wir die Rohsäure mit Bleikarbonat zur Fällung der Schwefelsäure und der überschüssigen Flusssäure, filtrierten vom Niederschlag ab, fällten das überschüssige, als Bleiborfluorid in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff, filtrierten wieder und entfernten den überschüssigen Schwefelwasserstoff, indem wir ein paar Stunden durch die Flüssigkeit einen kräftigen Luftstrom leiteten. Die so bereitete reine Säure löste Bleikarbonat ohne Trübung.

Handelte es sich nicht um die Herstellung der freien Säure, sondern um die Bereitung einer möglichst neutralen Lösung von borfluorwasserstoffsäurem Blei, dann wurde die Rohsäure auch erst mit etwas Bleikarbonat zwecks Entfernung der Schwefelsäure und der überschüssigen Flusssäure versetzt, dann filtriert und hierauf erst mit Bleikarbonat weiter neutralisiert. Das zugesetzte Bleikarbonat löst sich nun ohne Rückstand auf; bis in der Nähe des Neutralpunktes sich basische Salze aus der Lösung abzuschcheiden beginnen. Es wurde soweit neutralisiert, daß Kongorot nicht mehr gebläut wurde. Eine gegen Lackmus neutrale Bleiborfluoridlösung herzustellen gelingt nicht.

Für eine bequeme Bereitung des Elektrolyten wäre es von

Vorteil gewesen, wenn wir das Bleiborfluorid hätten kristallisiert erhalten können.

Kristalle des aussergewöhnlich zerfließlichen Bleiborfluorids erhielten wir nun auf zwei Arten. Einmal beim Abkühlen eines konzentrierten Elektrolyten auf 0°, andererseits beim Einengen der Lösungen des Bleiborfluorids und zwar sowohl im Exsikkator über Phosphorpentoxyd als auch in einer Platinschale nach dem Eindampfen über freier Flamme. Versuchten wir aber die Kristalle von der Mutterlauge zu befreien und zu trocknen, so verwitterten sie sofort, brachten wir sie in Wasser, so ging nur ein Teil mit saurer Reaktion in Lösung, der andere Teil blieb ungelöst als weißes basisches Salz zurück. Der Rückstand konnte mit Borflusssäure gelöst werden. Das neutrale Bleiborfluorid für sich ist also in wässriger Lösung nicht existenzfähig. Die Bereitung des kristallisierten Bleiborfluorids hat also für die Herstellung des Elektrolyten keine Bedeutung, da ohne Anwendung von freier Säure aus den Kristallen doch kein brauchbarer Elektrolyt erhalten werden kann.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß aus Bleiborfluoridlösung das Blei als basisches Salz mit Alkohol gefällt werden kann. Die zur Fällung nötige Alkoholmenge ist von der Masse der anwesenden freien Säure abhängig. Der weiße Niederschlag ist stark hygroskopisch; er enthält organische Substanz und scheint kein einheitlicher Körper zu sein.

Bei der Elektrolyse des Bleisalzes der Borfluorwasserstoffsäure erhielten wir schön zusammenhängende, festhaftende Niederschläge, die sich auch unter gewissen noch später zu besprechenden Bedingungen bequem zur Wägung bringen ließen. Ein in demselben Stromkreis eingeschaltetes Kupfercoulombmeter zeigte, daß das Bleicoulombmeter exakt arbeitete.

## 2. Die Aluminiumfluorwasserstoffsäure.

Als nächstes Element käme nun das Aluminium<sup>1</sup> in Betracht. Das Aluminiumfluorid ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in überschüssiger Flusssäure. Es wird daher vermutet,<sup>2</sup> daß die Lösung des Aluminiumfluorids in Flusssäure eine komplexe Aluminiumfluorwasserstoffsäure enthält, deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Abt. Fluor, Bd. 1, S. 30. WEINLAND und KÖPPEN, Z. anorg. Chem. 22 (1900), 266. — ABEGG III, S. 72.

<sup>2</sup> l. c.

Um zu einer Lösung von Aluminiumfluorid in Flufssäure zu gelangen, wurde zuerst versucht, Aluminiumoxyd in Flufssäure zu lösen. Die Reaktion verläuft sehr langsam, namentlich, wenn ge-  
glühtes Oxyd verwendet wird. Leicht löst sich dagegen Aluminium-  
hydroxyd in Flufssäure und zwar unter so erheblicher Wärmeent-  
wicklung, daß eine gute Kühlung nötig ist, um die Reaktions-  
flüssigkeit auf Zimmertemperatur zu erhalten. Bei Gegenwart  
überschüssiger Flufssäure wurde eine klare Lösung erhalten. Bleibt  
die Lösung längere Zeit an der Luft in einer Platinschale stehen,  
so scheidet sich nach und nach ein weißer, gelatinöser Körper ab,  
der Aluminium und Fluor enthielt.

Zur Darstellung eines Bleisalzes wurde nun die, wie oben be-  
schrieben, erhaltene klare Lösung mit Bleikarbonat versetzt. Es  
fielen zuerst Bleifluorid und Bleisulfat als Verunreinigungen aus.  
Wurde nach dem Abfiltrieren weiter mit Bleikarbonat neutralisiert,  
so löste die Flüssigkeit dieses klar auf und enthielt nach einer  
Prüfung erhebliche Mengen Blei gelöst. Es ist anzunehmen, daß  
der Elektrolyt, der Glas stark angriff, eine Lösung des Bleisalzes  
der Aluminiumfluorwasserstoffsäure enthielt. Die Lösung trübte sich  
nach dem Stehen an der Luft, und es fiel ein weißer Körper aus,  
in dem Blei, Aluminium und Fluor nachgewiesen werden konnte.

Eine Lösung des Bleisalzes wurde nun der Elektrolyse unter-  
worfen. Auf dem kathodischen Platinblech schied sich das Blei in  
teils fester zusammenhängender Form, teils lose und leicht ab-  
fallend ab. Bei dem Versuch wurde an der Kathode auch reichlich  
Wasserstoff abgeschieden. Es wurde nun versucht, diese Wasser-  
stoffabscheidung zu verdrängen, indem die Stromstärke, die Konzen-  
tration, der Säuregrad, die Dauer des Versuches, die Temperatur  
verändert wurden, doch geschah dies alles ohne Erfolg. Immer  
machte sich eine starke Wasserstoffentwicklung bemerkbar, und es  
wurden daher die Versuche mit der Aluminiumfluorwasserstoffsäure  
abgebrochen. Vermutlich war die erreichbare Bleikonzentration  
zu gering.

Die nun folgenden sechs Elemente der dritten Gruppe wurden  
nicht untersucht, da sie ihrer schweren Zugänglichkeit wegen für ein  
Coulombmeter nicht in Betracht kommen werden.

Über das nun folgende Thallium<sup>1</sup> wurden wieder Versuche ge-

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Bd. IV<sub>1</sub>, S. 422. — ABEGG III<sub>1</sub>, S. 422. 435. — WILLM,  
*Jahresbericht* 1865, 242. — BUCHNER, *Jahresbericht* 1865, 244.

macht, doch konnten weder mit Thallofluorid noch mit Thallifluorid leicht lösliche Bleithalliumfluorverbindungen erhalten werden.

### 3. Die Siliciumfluorwasserstoffsäure.

Wir stellten uns die Kieselfluorwasserstoffsäure selbst her, indem wir in 40—50% iger Flusssäure reines Siliciumdioxid auflösten. Die Wärmetönung ist viel stärker als die beim Auflösen von Borsäure in Flusssäure beobachtete, und es gehört sehr sorgfältige Eiskühlung dazu, um ein Schmelzen des Paraffins zu verhüten, sofern man Glasgefäße mit Paraffinüberzug benutzt.

Die Siliciumfluorwasserstoffsäure wurde nun mit Bleikarbonat versetzt. Zuerst fällt etwas Bleifluorid und Bleisulfat aus. Es ist vorteilhaft, den Elektrolyten erst zu filtrieren, bevor die weitere Neutralisation mit Bleikarbonat vorgenommen wird. In der klaren Flüssigkeit löst sich dann Bleikarbonat ohne Rückstand, bis in der Nähe des Neutralpunktes basische Salze ausfallen.<sup>1</sup> Liefen wir die fast neutrale Bleisalzlösung längere Zeit an der Luft stehen, so zersetzte sie sich langsam unter Siliciumdioxidabscheidung.

Ein reines kristallisches Bleisalz konnten wir auch hier nicht erhalten. Alkohol fällt aus der Lösung wie bei dem Bleiborfluorid basische Bleisalze.

Um reine Kieselfluorwasserstoffsäure herzustellen, fällten wir in Bleisilikofluoridlösung das Blei mit Schwefelwasserstoff und trieben diesen aus dem Filtrat durch einen starken Luftstrom schnell wieder aus. Gelegentlich benutzten wir auch Kieselfluorwasserstoffsäure (analysenrein) von C. A. F. KAHLBAUM.

Es wurde zuerst festgestellt, ob aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung Blei überhaupt genau dem FARADAYSchen Gesetz entsprechend kathodisch ausgefällt werden kann. Die Probe fiel günstig aus, und wir konnten daher die Lösung des Bleisalzes der Siliciumfluorwasserstoffsäure ebenfalls für das Bleicoulombmeter verwenden.

### 4. Die Titanfluorwasserstoffsäure.

Das dritte Element der vierten Gruppe ist das Titan.<sup>2</sup> Titanfluorid ist löslich, seine Lösung in Flusssäure leitet den elektrischen

<sup>1</sup> SENN, *Z. f. Elektrochem.* 10 (1905), 229. — BAUR, *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 483.

<sup>2</sup> BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 4 (1825), 1. — MARIGNAC, *Jahresbericht* 1859, 108. — W. V. KOWALEWSKY, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 189. — GMELIN-KRAUT Bd. III<sub>1</sub>, S. 54.

Strom viel besser als diese allein. W. v. KOWALEWSKY schloß aus dieser Tatsache, daß die Lösung die starke Titanfluorwasserstoffsäure enthielt, deren Salze schon lange bekannt sind.

Die Titanfluorwasserstoffsäure wurde von uns durch Auflösen von Titanhydroxyd in überschüssiger Flusssäure hergestellt. Die so erhaltene Titanfluorwasserstoffsäure enthielt noch die Verunreinigungen der angewendeten Flusssäure. Zur Reinigung wurde sie daher mit Bleikarbonat versetzt, bis die Verunreinigungen ausgefallen waren und sich schon Bleititanfluorid in der Lösung nachweisen liefs. Nun wurde abfiltriert, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wieder vom Schwefelblei abfiltriert und durch die Flüssigkeit ein starker Luftstrom geschickt, der den Schwefelwasserstoff in einer Stunde völlig vertrieb.

Die erhaltene Flüssigkeit, eine wässrige Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure, griff Glas nur sehr wenig an.

Mit völlig neutralem Wasserstoffsuperoxyd war keine Titanreaktion wahrzunehmen, doch zeigte sich eine solche schon bei Anwesenheit geringer Mengen Salz- oder verdünnter Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt unter Flusssäuredämpfeentwicklung. Gelbes Blutlaugensalz gibt keine Titanreaktion, dagegen geben Kaliumsalze sofort einen weissen irisierenden Niederschlag, also eine deutliche Reaktion auf Titanfluorwasserstoffsäure. Silbernitrat gibt keine Fällung.

Die Säure löst Bleikarbonat ohne Rückstand, zur Darstellung einer Lösung des Bleisalzes wird die von den mit Bleikarbonat gefällten Verunreinigungen abfiltrierte Säure weiter mit Bleikarbonat neutralisiert. Auch die Lösung des Bleisalzes greift Glas, wenn auch nur schwach, an. Es wurde daher in paraffinierten Gefäfsen gearbeitet. Der Bleigehalt der Lösung wurde gravimetrisch festgestellt, indem das Blei mit Schwefelsäure gefällt und als Bleisulfat gewogen wurde.

Der Bleigehalt der Lösung betrug im Liter 84 g.

Vorversuche hatten gezeigt, daß sich das Blei in fester zusammenhängender Form auf den kathodischen Platinblechen niederschlägt. Titan war im Niederschlag nicht nachzuweisen, auch konnte es bei keinem der folgenden Versuche im Blei nachgewiesen werden. Das Bleisalz der Titanfluorwasserstoffsäure schien daher für ein Bleicoulombmeter brauchbar zu sein.

Die Versuche ergaben aber zu wenig Blei. Zum Teil wird nämlich vierwertiges Titan reduziert, die farblosen Lösungen färben

sich allmählich grün. Die Färbung konnte übrigens leicht durch wenige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wieder beseitigt werden. Ferner war eine Folge der Reduktion auch an den Anoden nachzuweisen. Diese blieben in sauren Lösungen blank, in annähernd neutralen dagegen bedeckten sie sich, wie wir das auch bei der Borfluorwasserstoffsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure beobachtet hatten, mit weissen basischen Bleisalzen. Bei länger gebrauchten Lösungen wurde nun hier der weisse Überzug deutlich lila, eine Farbe, die wiederum einer niederen Oxydationsstufe des Titans entspricht.

Durch eine Verdünnung der angewendeten Lösungen bekamen wir auch keine besseren Resultate, ebensowenig durch eine Vermehrung des Bleigehaltes.

Auch eine Temperaturveränderung konnte den Fehler nicht beseitigen, Temperatursteigerung vergrösserte ihn sogar. Als günstigste Lösung käme noch eine abgekühlte, konzentrierte in Betracht, doch bleibt in allen Fällen ein Fehler bestehen und macht daher das Bleisalz der Titanfluorwasserstoffsäure für ein Bleicoulombmeter ungeeignet. Es wurden daher mit dieser Säure und ihrem Bleisalz keine weiteren Versuche mehr unternommen.

Über das Germanium und die Germaniumfluorwasserstoffsäure konnten keine Versuche gemacht werden.

Dagegen wurde wieder genauer das Zirkonium<sup>1</sup> bzw. die Zirkoniumfluorwasserstoffsäure studiert.

##### 5. Die Zirkoniumfluorwasserstoffsäure.

Zur Herstellung der Zirkonfluorwasserstoffsäure wurde Zirkonhydrat in Flufssäure gelöst. Die Reaktion geht unter ziemlicher Wärmeentwicklung vor sich. Wird das Eintragen des Zirkonhydrats in die Flufssäure vorsichtig vorgenommen, so kristallisiert nach einem gewissen Zusatz von Zirkonhydrat aus der klaren Lösung namentlich beim Reiben an der Wand der Platinschale eine grosse Menge eines weissen Salzes aus, das in Flufssäure schwer, in Wasser leicht löslich ist, und wohl als ein saures Zirkonfluorid angesprochen werden muß. Die Lösung des Zirkonhydrats in überschüssiger Flufssäure wurde nun mit Bleikarbonat versetzt, nachdem die Verunreinigungen der Flufssäure ausgefällt waren, löste die Flüssigkeit Bleikarbonat ohne Rückstand auf und zeigte dann bei einer Prüfung

<sup>1</sup> BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 4 (1825), 1. — MARIGNAC, *Ann. Chem. Phys.* [3] 9, 257. — WELLS und FOOTE, *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 434.

einen reichlichen Bleigehalt. Die Lösung enthielt also wohl das Bleisalz der Zirkonfluorwasserstoffsäure. Bemerkenswert ist, daß beim Neutralisieren mit Bleikarbonat in der Nähe des Neutralpunktes Zirkon und Blei aus der Lösung allmählich wieder ausgefällt werden, wie wir es auch bei der Borflusssäure usw. beobachtet haben. Es gelang uns bei der Zirkonfluorwasserstoffsäure, durch fortgesetzte Neutralisation mit Bleikarbonat endlich alles Blei und Zirkon aus der Lösung zu fällen.

Die Lösung des Bleisalzes der Zirkonfluorwasserstoffsäure wurde nun elektrolysiert. Das abgeschiedene Blei zeigte sich auf dem Platinblech in schön weißer, völlig zusammenhängender Form. Die Lösung dieses Bleisalzes kann also wohl für ein Bleicoulombmeter in Frage kommen.

#### 6. Die Zinnfluorwasserstoffsäuren.

Als das Element der vierten Gruppe mit nächst höherem Atomgewicht erscheint nun das Zinn.<sup>1</sup> Es wurde hier das Verhalten des zweiwertigen und des vierwertigen Zinns zur Flusssäure studiert.

Zuerst versuchten wir, Stannofluorid herzustellen. Es gelang dies am leichtesten durch Auflösen von Stannosulfid in Flusssäure. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und geht beim Erwärmen äußerst rasch vor sich. Die erhaltene Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt und liefs beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff das Zinn wieder als schwarzes Stannosulfid fallen. Die Lösung enthielt also das Zinn als Stannofluorid. Es wurde nun eine Lösung von Stannofluorid in überschüssiger Flusssäure mit Bleikarbonat neutralisiert. Eine gewisse Menge Blei blieb neben Zinn in Lösung; wurde jedoch die Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt, so fiel alles Blei und Zinn aus. Da Blei, dessen Fluorid in Flusssäure unlöslich ist, neben Zinn in Lösung ging, so kann wohl aus dieser Tatsache auf die Existenz einer Stannofluorwasserstoffsäure geschlossen werden. Doch hat die komplexe Bindung des Zinns in diesem Falle keinen hohen Grad erreicht, da es noch mit seinen gewöhnlichen Fällungsmitteln Reaktionen eingeht. Eine Verwendung der Bleisalzlösung der Stannofluorwasserstoffsäure im Bleicoulombmeter war nicht ratsam, da einmal die erreichbare Bleikonzentration zu gering ist, andererseits das Zinn mit an der Kathode abgeschieden wird.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Bd. IV, S. 300. — R. WAGNER, *J. B.* 1886, 330. — FREMY, *J. B.* 1856, 304. — BERZELIUS l. c. — MARIGNAC, *J. B.* 1859, 110.

Zur Darstellung einer Lösung von Stannifluorid in Flußsäure wurde zuerst Zinndioxyd mit Flußsäure behandelt. Die Einwirkung war selbst beim Kochen noch sehr gering. Dagegen ergab sich für die Bereitung einer Stannifluorwasserstoffsäure wieder als bequemer Weg das Auflösen von Stannisulfid in überschüssiger Flußsäure. Die Reaktion ging leicht bei geringer anfänglicher Erwärmung vor sich. Die resultierende Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt. Mit Schwefelwasserstoff gab sie keine Fällung. Das Zinn war also in diesem Falle fest komplex gebunden und die Flüssigkeit enthielt wohl eine wässrige Lösung der Stannifluorwasserstoffsäure. Zur Reinigung der rohen Säure wurden die Verunreinigungen, die aus der angewendeten Flußsäure stammten, mit Bleikarbonat gefällt, das überschüssige in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und der Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Die reine Säure löste Bleikarbonat ohne Rückstand, gab mit Silbernitrat keine, mit Kaliumsalzen eine weiße Fällung, die, wie es charakteristisch für die Kaliumsalze der komplexen Flußsäuren ist, stark opalisierte. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzte die Säure unter Flußsäuredämpfeentwicklung, aus der dann mit Wasser verdünnten Lösung konnte das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Stannisulfid gefällt werden.<sup>1</sup>

Die Lösung des Bleisalzes der Säure wurde nun der Elektrolyse unterworfen. Die Vorversuche zeigten, daß das Blei auf dem kathodischen Platinblech in fester zusammenhängender Form abgeschieden wurde. Eine Analyse ergab, daß der Niederschlag frei von Zinn war, das auch bei den folgenden Versuchen neben dem Blei nie nachgewiesen werden konnte.

Für die ersten quantitativen Versuche wurde eine Lösung verwendet, die 97.2 g Blei im Liter enthielt. Die Bleibestimmung war gravimetrisch durch Füllen mit Schwefelsäure und Wägen als Bleisulfat erfolgt.

Die Resultate der quantitativen Versuche zeigten, daß das Blei aus der Lösung der Stannifluorwasserstoffsäure genau dem FARADAYschen Gesetz entsprechend gefällt wird. Die Bleiniederschläge waren schön weiß und zusammenhängend. Eine Änderung der Bleikonzentration hatte auf die Güte des Resultates keinen Einfluß. Eine Reduktion des vierwertigen Zinns wie bei Titan findet nicht statt.

<sup>1</sup> Das Stannosalz der Stannifluorwasserstoffsäure wurde bei der Elektrolyse der Stannifluorwasserstoffsäure zwischen Zinnelektroden erhalten.

Das Bleisalz der Stannifluorwasserstoffsäure kann demnach mit gutem Erfolge im Bleicoulombmeter benutzt werden.

#### 7. Die Ceriumfluorwasserstoffsäure.

Als nächstes Element der vierten Gruppe mit dem nun folgenden Atomgewicht war das Cer<sup>1</sup> zu untersuchen.

Zuerst wurde das Cerofluorid durch Fällen einer Ceronitratlösung mit Flufssäure hergestellt. Das Cerofluorid ist in Wasser unlöslich, auch konnte keine Lösung desselben in Flufssäure erzielt werden. Das Bleisalz einer Cerofluorwasserstoffsäure konnte daher nicht erhalten werden.

Zur Darstellung des Cerifluorids bzw. einer Cerifluorwasserstoffsäure wurde zuerst Cerihydroxyd hergestellt. Der gut gewaschene braune Niederschlag wurde nun in überschüssige Flufssäure vorsichtig eingetragen. Er löste sich zum größten Teil, während ein anderer Teil unlöslich als Cerofluorid ausfiel. Die abfiltrierte klare Flüssigkeit, die also wohl Cerifluorwasserstoffsäure enthielt, zersetzte sich bald langsam unter geringer Gasentwicklung und Abscheidung von Cerofluorid. Wurde die Säure mit Bleikarbonat versetzt, so ging etwas Blei in Lösung, doch zersetzte sich auch diese Flüssigkeit nach kurzer Zeit. Aus Kaliumjodid macht sowohl eine Lösung der Cerifluorwasserstoffsäure als auch die ihres Bleisalzes Jod frei.

Für das Bleicoulombmeter kam die Säure und ihr Bleisalz wegen der beschriebenen Unbeständigkeit nicht in Betracht.

#### 8. Die Bleifluorwasserstoffsäure.

Das Plumbofluorid ist in Flufssäure unlöslich. Eine Plumbofluorwasserstoffsäure und deren event. Bleisalz konnte daher nicht erhalten werden.

Zur Darstellung des Plumbifluorids oder einer Plumbifluorwasserstoffsäure wurde zuerst versucht, Bleidioxyd oder Mennige in Flufssäure zu lösen. Beim anhaltenden heftigen Kochen konnten auch auf diese Weise geringe Mengen in Lösung gebracht werden, bessere Resultate erhielten wir, wenn wir das aus Bleitetraacetatkrystallen durch Zusatz von Wasser erhaltene frisch bereitete Bleidioxyd in Flufssäure lösten. War die Flufssäure konzentriert, so gingen die ersten Portionen Bleidioxyd glatt in Lösung, doch war es auch auf diese Weise nicht möglich, den störenden großen Über-

<sup>1</sup> ABEGG III, S. 196 und 210. — BRAUNER, J. B. 1881, 173. 220.

schufs von Flufssäure zu beseitigen. Es wurde daher die BRAUNERsche Methode zur Darstellung einer Plumbiflufssäure angewendet, indem Bleitetraacetat mit Flufssäure versetzt und die freiwerdende Essigsäure im paraffinierten Exsikkator im Vakuum über Natronkalk beseitigt wurde. Die so erhaltene Lösung von Plumbifluorwasserstoffsäure zersetzte sich bald an der Luft unter Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd. Wurde die Säure mit Bleikarbonat versetzt, so ging etwas zweiwertiges Blei in Lösung, das mit Flufssäure wieder ausgefüllt werden konnte, doch zersetzte sich die Lösung des Bleisalzes ebenfalls bald unter Bleisuperoxydabscheidung. Aus Kaliumjodid macht die Lösung der Plumbifluorwasserstoffsäure und ihres Bleisalzes Jod frei.

Für das Bleicoulombmeter kann die Säure und ihr Bleisalz wegen der beschriebenen Unbeständigkeit nicht in Betracht kommen.

Als letztes Element der vierten Gruppe wurde noch das Thorium<sup>1</sup> untersucht. Das Thoriumfluorid ist unlöslich in Wasser und auch in Flufssäure konnte es nicht gelöst werden. Die Darstellung einer Thoriumfluorwasserstoffsäure oder des Bleisalzes derselben gelang also nicht.

Aus der fünften Gruppe des periodischen Systems konnten mit den beiden ersten Gliedern, dem Stickstoff und dem Phosphor, keine komplexen Flufssäuren oder deren Bleisalze erhalten werden.

Bessere Erfolge hatten wir schon mit dem Vanadin.<sup>2</sup> Lösten wir nämlich Vanadinsäure in überschüssiger-Flufssäure und trugen in die blaugrüne Lösung Bleikarbonat ein, so ging Blei in Lösung. Leider konnte allerdings nicht genügend Blei in Lösung gebracht werden, so dafs von einer Anwendung dieses Bleisalzes einer komplexen Vanadinfluorwasserstoffsäure für das Bleicoulombmeter Abstand genommen wurde.

### 9. Die Arsenfluorwasserstoffsäure.

Das vierte Element der fünften Gruppe ist das Arsen.<sup>3</sup>

Als Weg zur Darstellung von Arsenflufssäuren wurde hier wieder die Behandlung der Sulfide mit überschüssiger Flufssäure benutzt.

Arsentrisulfid löste sich sehr schwer, erst bei anhaltendem Kochen in Flufssäure. Aus der Lösung liefs sich das Arsen durch

<sup>1</sup> DAMMER II<sub>1</sub>, S. 696. — CHYDENIUS, *J. B.* 1863, 194.

<sup>2</sup> GMELIN-KRAUT III<sub>2</sub>, S. 112. — PETERSEN, *J. B.* 1889, 548.

<sup>3</sup> GMELIN-KRAUT, III<sub>2</sub>, S. 491. — UNVERDORPEN, *Pogg. Ann.* 1826, 316. — MARIIGNAC, *Ann.* 145 (1868), 248.

Schwefelwasserstoff wieder vollständig fällen. Wurde die Lösung mit Bleikarbonat versetzt, so ging etwas Blei in Lösung, doch konnten nur so geringe Mengen Blei nachgewiesen werden, daß die Lösung nicht für das Bleicoulombmeter in Betracht kommt. Die Lösung des Bleisalzes liefs mit Schwefelwasserstoff behandelt alles Blei und Arsen fallen.

Leichter als Arsentrisulfid löste sich Arsenpentasulfid in heißer Flufssäure. Aus der Lösung konnte das Arsen wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Versetzten wir die Säure mit Bleikarbonat, so gingen ziemlich reichliche Mengen Blei in Lösung. Wurde die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt, so fiel auch hier alles Arsen und Blei aus. Immerhin schien es lohnend, die Lösung des Bleisalzes einer Elektrolyse zu unterwerfen. Der auf dem Platinblech erhaltene Bleiniederschlag war fest und zusammenhängend, doch konnte in ihm immer Arsen nachgewiesen werden. Für das Bleicoulombmeter eignete sich daher die Lösung des Bleisalzes dieser Arsenfluorwasserstoffsäure nicht.

Das nächste Element der fünften Gruppe, das Niob, wurde nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Dagegen beschäftigten wir uns wieder genauer mit dem Antimon.<sup>1</sup>

#### 10. Die Antimonfluorwasserstoffsäure.

Zuerst wurde versucht Antimontrisulfid in Flufssäure zu lösen. Eine Lösung fand, wenn auch nur langsam, statt. Aus der Lösung fällte Schwefelwasserstoff wieder alles Antimon. Wurde die Säure mit Bleikarbonat versetzt, so ging etwas Blei in Lösung, doch nur in so geringer Menge, daß das Bleisalz dieser Antimonflufssäure für das Bleicoulombmeter nicht in Frage kommt. Schwefelwasserstoff fällte im Bleisalz wieder Blei und Antimon.

Antimonpentasulfid löste sich namentlich beim Kochen leichter in Flufssäure. Die Lösung hatte eine gelbliche Färbung und liefs auf Zusatz von Schwefelwasserstoff alles Antimon als rotbraunes Sulfid fallen. Die Säure löste, mit Bleikarbonat versetzt, ziemlich reichliche Mengen Blei, das aus der Lösung zusammen mit dem Antimon durch Schwefelwasserstoff wieder gefällt werden konnte.

Die Bleisalzlösung dieser Antimonflufssäure wurde nun elektrolysiert. Das auf dem Platinblech kathodisch abgeschiedene Blei war fest und zusammenhängend, doch enthielt es stets Antimon.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT III<sub>2</sub>, S. 731. — FLÜCKIGER, *Pogg. Ann.* 87 (1852), 254. — MARIGNAC l. c.

Für das Bleicoulombmeter ist daher das beschriebene Bleisalz nicht geeignet.

Im Anschluß an diese Untersuchung über das Verhalten von Antimonfluoriden sei es gestattet, auf das Prinzip einer Trennung des Zinns vom Antimon aufmerksam zu machen, das bisher noch nicht bekannt war und das vielleicht willkommen sein dürfte, weil es das Mittel zu einer einfachen Trennung von Zinn und Antimon an die Hand geben könnte.

Wir sahen, daß Zinndisulfid sich in Flußsäure zu der komplexen Stannifluorwasserstoffsäure löst, aus der Zinn nicht mit Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Antimonpentasulfid dagegen löst sich zwar auch in Flußsäure, doch kann das Antimon aus dieser Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Liegt also nun die Lösung zweier Salze, des Antimons und des Zinns, zur Analyse vor, so wird zuerst oxydiert und dann mit Schwefelwasserstoff als Zinndisulfid und Antimonpentasulfid gefällt. Das Gemisch der Sulfide wird dann in Flußsäure gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Antimon fällt dann als rotbraunes Sulfid. Das Filtrat — der benutzte Trichter muß natürlich ein Kautschuktrichter oder ein paraffinierter Glastrichter sein — wird nun mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch Abrauchen in einer Platinschale die Flußsäure vertrieben. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt gelbes Zinndisulfid.

Die Trennung der Sulfide gelingt auch mit Ammoniumfluorid, aber weniger gut. Behandelt man nämlich ein Gemisch der Sulfide mit Ammoniumfluorid in salzsaurer Lösung, so geht nur das Zinndisulfid in Lösung, während das Antimonpentasulfid zurückbleibt. Das in Lösung gegangene Zinn kann am besten wieder durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriger Fällung mit Schwefelwasserstoff als Zinndisulfid nachgewiesen werden.

Kommen wir nun wieder auf unsere Untersuchung über komplexe Flußsäuren in der fünften Gruppe zurück, so sehen wir, daß als nächstes Element nach dem Antimon dem Atomgewicht nach das Tantal käme. Dieses Element wurde nicht berücksichtigt.

Als letztes Glied der Gruppe käme nun noch das Wismut<sup>1</sup> in Betracht.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT III<sub>2</sub>, S. 986. — MUIR, *Journ. Chem. Soc.* 39 (1881), 33.  
— WEINLAND UND LAUENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 46.

### 11. Die Wismutfluorwasserstoffsäure.

Wismuttrifluorid fällt aus Wismutsalzlösungen auf Zusatz von Flusssäure aus, doch löst es sich merklich in überschüssiger Flusssäure. Eine solche Lösung wurde mit Bleikarbonat versetzt. Es ging Blei in Lösung, doch war die Konzentration des Bleis nicht groß genug, als daß sich die Verwendung dieses Bleisalzes für das Bleicoulombmeter gelohnt hätte.

Zur Darstellung von Wismutpentafluorid wurde von der Wismutsäure ausgegangen, die erhalten war durch Einleiten von Chlor in eine starke Kalilauge, die Wismuthydroxyd suspendiert enthielt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich bei der Einwirkung von Flusssäure auf Wismutsäure bald Wismuttrifluorid, was man an dem Umschlag der Farbe des ungelösten Körpers von rot (rotbraun) in weiß verfolgen konnte.

Bei tiefer Temperatur  $-10^{\circ}$  schien sich dagegen Wismutsäure in Flusssäure zu lösen. Die Lösung nahm mit Bleikarbonat versetzt auch etwas Blei auf, doch zersetzte sie sich auf gewöhnliche Temperatur gebracht sehr bald wieder.

An eine Verwendung der Säure oder ihres Bleisalzes für das Bleicoulombmeter war natürlich wegen der beschriebenen großen Zersetzlichkeit beider nicht zu denken.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden Lösungen der Bleisalze der Bor-, Aluminium-, Silicium-, Titan-, Zirkon-, Zinn-, Arsen- und Antimonfluorwasserstoffsäure hergestellt und auf ihre Verwendbarkeit im Bleicoulombmeter geprüft. Für das Bleicoulombmeter ist nur der Bleiborfluorid- und der Bleisiliciumfluorid-Elektrolyt brauchbar. (Eventuell auch der Bleizirkonfluorid- und der Bleizinnfluorid-Elektrolyt.)

2. Das Prinzip einer neuen Trennung von Zinn und Antimon wird beschrieben.

In der zweiten Mitteilung werden wir über unsere Untersuchungen über das Bleicoulombmeter berichten, und es wird gezeigt werden, unter welchen Bedingungen das Bleicoulombmeter exakt arbeitet und welches sein Geltungsbereich ist.

*Berlin, Chemisches Institut der Universität.*

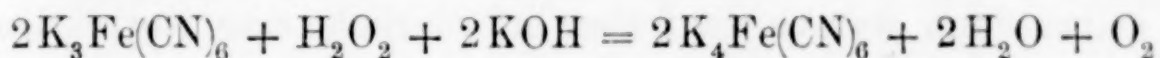
Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1910.

## Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung für die Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn.

Von

HOWARD E. PALMER.<sup>1</sup>

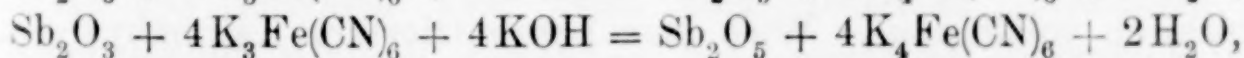
1892 hat QUINCKE<sup>2</sup> ein Verfahren zur Bestimmung von Arsen und Antimon auf gasometrischem Wege angegeben, das im wesentlichen darin bestand, daß die beiden Stoffe in Gegenwart von Alkali durch Kaliumferricyanid oxydiert und dessen Überschuß durch Messung des bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung



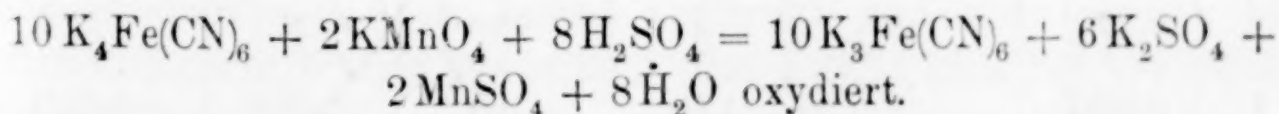
entwickelten Sauerstoffs bestimmt wurde.

In früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium sind Verfahren zur Bestimmung von Cer in Gegenwart der anderen seltenen Erden<sup>3</sup> und von Thallium<sup>4</sup> beschrieben worden, die basiert waren auf der Oxydation durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung und Rücktitration des gebildeten Ferrocyanids.

Die zu beschreibende Untersuchung ist das Ergebnis von Versuchen, diese Reaktion auf die Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn anzuwenden, die nach den folgenden Gleichungen oxydiert werden.



Das gebildete Ferrocyanid wird dann durch Permanganat nach der Gleichung:



<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> Z. analyt. Chem. 31, 1.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 59, 71.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 62, 218.

### Bestimmung von Arsen.

Das Verfahren bestand im wesentlichen darin, daß man das Arsen durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung oxydierte, dann durch Zusatz von Ammoniumsulfat ammoniakalisch machte, das Arsen durch Magnesiamischung ausfällte, das Ammoniummagnesiumarsenat abfiltrierte und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Permanganat titrierte.

Es wurde eine Lösung von arseniger Säure in der gewöhnlichen Weise hergestellt durch Auflösen von reinem sublimiertem Arsentrioxyd in Kaliumhydroxyd, Neutralisation mit Schwefelsäure und Zusatz von Natriumbikarbonat. Die verwendete Magnesiamischung wurde bereitet durch Auflösung von 55 g kristallisiertem Magnesiumchlorid und 25 g Ammoniumchlorid in einem Liter Wasser unter Zusatz von 5 ccm konzentriertem Ammoniumhydroxyd. Das benutzte Kaliumferricyanid wurde durch Umkristallisieren gereinigt, aber selbst dann war es wie früher erforderlich, eine Korrektur anzubringen für die Anzahl Kubikzentimeter Permanganat, die notwendig waren, das Ferricyanid selbst zu färben; diese Korrektur betrug gewöhnlich 0.1 ccm. Eine Lösung von Kaliumferricyanid von geeigneter Konzentration für die Bestimmung aller drei Elemente enthielt 20 g in 100 ccm.

Bei den vorläufigen Versuchen, die in Tabelle 1 enthalten sind, erhielt man zu niedrige Resultate, offenbar wegen der unvollständigen Oxydation des Arsens durch die verwendeten Mengen Ferricyanid und Kaliumhydroxyd. Wenn wenigstens 10 mal soviel Ferricyanid gebraucht wird, als theoretisch erforderlich ist, und wenn eine ziemlich verdünnte Kaliumhydroxydlösung zur Anwendung kommt, wie bei den Versuchen 1—12 der Tabelle 2, so ist die Oxydation vollständig. Wird eine konzentriertere Kaliumhydroxyd-

Tabelle 1.

	Angew. As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> g	KOH g	Vol. der Lösung ccm	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gef. g	Fehler g
1	0.0997	2	1.25	100	0.0966	—0.0031
2	0.0997	4	1.25	75	0.0987	—0.0010
3	0.1496	8	1.25	100	0.1486	—0.0010
4	0.0997	8	1.25	150	0.0982	—0.0015
5	0.0997	4	2.5	175	0.0978	—0.0019
6	0.1001	4	4.00	150	0.0984	—0.0017

lösung verwendet, wie bei den Versuchen 13 und 14 der Tabelle 2, so ist weniger Ferricyanid erforderlich. In jedem Fall ist es vorteilhaft, das gesamte Volumen der Flüssigkeit ziemlich gering zu nehmen, möglichst kleiner als 100 ccm, da die Versuche 4, 5, 6 der Tabelle 1 zeigen, daß bei größerem Volumen zu niedrige Werte erhalten werden.

Tabelle 2.

	Angew. As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> g	KOH g	Vol. der Lösung ccm	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gef. g	Fehler g
1	0.0499	8	1.25	100	0.0502	+0.0003
2	0.0499	4	1.25	75	0.0499	±0.0000
3	0.0499	3	1.25	75	0.0501	+0.0002
4	0.0501	4	1.25	75	0.0500	-0.0001
5	0.0997	8	1.25	100	0.0999	+0.0002
6	0.0997	6	1.25	90	0.0993	-0.0004
7	0.0997	6	1.25	90	0.0993	-0.0004
8	0.1001	8	1.25	100	0.0998	-0.0003
9	0.1496	9	1.25	110	0.1492	-0.0004
10	0.1496	10	1.25	110	0.1496	±0.0000
11	0.1502	10	1.25	110	0.1502	±0.0000
12	0.1994	12	1.25	125	0.1994	±0.0000
13	0.1001	4	4.00	75	0.0998	-0.0003
14	0.1001	3	4.00	75	0.0998	-0.0003

Es ist demnach das folgende Verfahren zu empfehlen: Zu der Lösung, die das Arsen in dreiwertiger Form enthält, wird wenigstens soviel Kaliumferricyanid hinzugesetzt, wie dem fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge entspricht um das Arsen zu oxydieren; ferner setzt man 25 ccm einer 20%igen Kaliumhydroxydlösung zu, steigert das Volumen aber nicht über 100 ccm. Nachdem die Lösung einige Minuten gestanden hat, wird sie ammoniakalisch gemacht durch Auflösen von 10 g Ammoniumsulfat, aus dem das Kaliumhydroxyd Ammoniak frei macht; sodann setzt man 100 ccm Magnesiamischung hinzu. Nach dem Absetzen wird das Ammoniummagnesiumarsenat über Asbest abfiltriert und mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Permanganat titriert.

Wie GRÜTZNER<sup>1</sup> gezeigt hat, bildet sich bei der Titration großer Mengen von Ferrocyanid durch Permanganat oft ein Niederschlag von K<sub>2</sub>MnFe(CN)<sub>6</sub> durch die Einwirkung von Mangansulfat, welches

<sup>1</sup> Chem. Centrbl. 1902 I, 500.

bei der Reduktion von Permanganat entsteht, auf das unveränderte Ferrocyanid. Dieser Niederschlag vermindert sich bei weiterem Permanganatzusatz und verschwindet ganz, wenn der Endpunkt erreicht ist, aber man kann leicht zu hohe Resultate erhalten, weil es schwierig ist, den Endpunkt genau zu erkennen. Es wurde gefunden, daß die Bildung dieses Niederschlages vermieden wird, wenn man bei der Titration eine grössere Menge Schwefelsäure zusetzt. Die Titration kann mit Sicherheit in der Kälte in Gegenwart einer 10%igen Schwefelsäure erfolgen und diese Menge genügt im allgemeinen, um die Bildung des Niederschlages zu verhindern.

#### Bestimmung von Antimon.

Eine Lösung von Antimontrichlorid wurde hergestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen unter Zusatz von soviel Salzsäure, daß die Bildung eines basischen Salzes vermieden wurde. Der Gehalt der Lösung wurde durch Titration mit Jod ermittelt. Das Verfahren war im allgemeinen dasselbe, wie bei der Bestimmung von Arsen, nur erwies es sich als überflüssig, das Antimon vor der Titration mit Permanganat zu entfernen. Man setzte zu der Lösung wenigstens fünfmal soviel Ferricyanid hinzu, als theoretisch erforderlich war, und 25 ccm einer 20%igen Lösung von Kaliumhydroxyd. Nachdem die Lösung wenige Minuten gestanden hatte, wurde sie stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganat titriert. Die Resultate sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3.

	Angew. $\text{Sb}_2\text{O}_3$ g	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ g	KOH g	Vol. der Lösung ccm	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ gef. g	Fehler g
1	0.0986	8	4	100	0.0989	+0.0003
2	0.0986	4	4	75	0.0984	-0.0002
3	0.0986	2	4	75	0.0984	-0.0002
4	0.0986	4	4	150	0.0984	-0.0002
5	0.0986	4	4	75	0.0984	-0.0002
6	0.0493	4	4	75	0.0495	+0.0002
7	0.0493	4	4	75	0.0497	+0.0004
8	0.0493	4	4	75	0.0495	+0.0002
9	0.1479	4	4	75	0.1482	+0.0003
10	0.1479	4	4	75	0.1477	-0.0002
11	0.1479	4	4	75	0.1476	-0.0003
12	0.1971	8	8	125	0.1972	+0.0001

### Bestimmung von Zinn.

Bestimmte Mengen von metallischem Zinn wurden genau gewogen und in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Es war notwendig, diese Operation in der Kälte auszuführen und dabei über der Flüssigkeit eine Wasserstoffatmosphäre herzustellen, da unter anderen Umständen zu niedrige Resultate erhalten wurden, woraus hervorging, daß sich das Stannosalz zum Teil durch die Luft oder durch gelösten Sauerstoff oxydiert hatte. Nach vollständiger Auflösung des Zinns wurde eine Lösung von Kaliumferricyanid hinzugefügt, die wenigstens fünfmal soviel von diesem Salz enthielt, als theoretisch erforderlich war; außerdem setzte man soviel Kaliumhydroxydlösung hinzu, daß die gefällte Zinnsäure sich wieder vollständig löste. Die beiden Lösungen von Ferricyanid und Kaliumhydroxyd waren vorher gemischt worden. Das Stannisalz entfernte man durch Zusatz von ungefähr 10 g Ammoniumsulfat und Erwärmen auf 50—60°, wobei vollständige Abscheidung des Zinns stattfand. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag unter schwachem Druck über Asbest filtriert und mit einer 10%igen Lösung von Ammoniumsulfat gewaschen. Das Filtrat säuerte man stark mit Schwefelsäure an und titrierte in der üblichen Weise mit Permanganat. Die Resultate der Bestimmungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	Angew. Sn g	$K_3Fe(CN)_6$ g	KOH g	Vol. der Lösung cem	Sn gef.	Fehler g
1	0.1032	2.5	6	65	0.1033	+0.0001
2	0.1022	2.5	6	65	0.1016	-0.0006
3	0.1029	3.0	7	60	0.1030	+0.0001
4	0.1009	5.0	6	85	0.1011	+0.0002
5	0.1005	5.0	5	60	0.1010	+0.0005
6	0.1011	10.0	5	85	0.1015	+0.0004
7	0.0995	10.0	5	85	0.1004	+0.0009
8	0.2020	4.0	6	80	0.2019	-0.0001
9	0.2003	5.0	6	90	0.1998	-0.0005
10	0.2021	10.0	5	85	0.2027	+0.0006

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1910.

## Die jodometrische Bestimmung von Ferro- und Ferricyan- kalium.

Von

WERNER MECKLENBURG.

### Einleitung.

Im folgenden wird berichtet:

1. über eine, brauchbare Resultate liefernde Methode zur Bestimmung des Kaliumferricyanids, die
2. gleichzeitig auch zur indirekten Bestimmung des Kaliumferrocyanids dienen kann;
3. über eine genaue und zuverlässige Methode zur direkten Bestimmung des Kaliumferrocyanids, und
4. über eine durch Kombination der unter 1. und 3. angeführten Methoden erhaltene Methode zur Analyse eines Gemisches von Kaliumferro- und Kaliumferricyanid.

Die gemeinsame Grundlage für alle diese Methoden bildet das durch die Ionengleichung



symbolisierte umkehrbare Reaktionssystem, dessen Umwandlung, quantitativ im Sinne von links nach rechts geleitet, zur Auswertung des Ferricyanions, und quantitativ, allerdings auf indirektem Wege, in umgekehrtem Sinne geleitet, zur direkten Auswertung des Ferrocyanions benutzt werden kann.

Das Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanalkalium, Jod und Kaliumjodid ist bereits von verschiedenen Seiten, so schon vor vielen Jahren von CARL MOHR,<sup>1</sup> neuerdings von F. G. DONNAN und R. LE ROSSIGNOL<sup>2</sup> und besonders eingehend von G. JUST<sup>3</sup> unter-

<sup>1</sup> CARL MOHR, *Lieb. Ann.* **105** (1858), 60; vgl. auch FRIEDRICH MOHR, *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode*, 7. Aufl., Braunschweig 1896, S. 345.

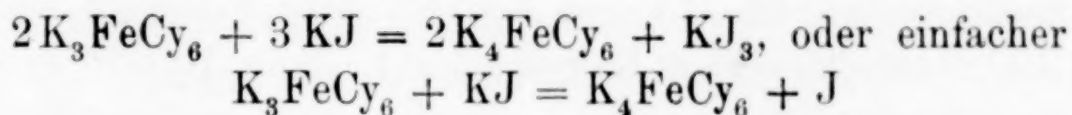
<sup>2</sup> F. G. DONNAN und R. LE ROSSIGNOL, *Journ. Chem. Soc.* **83** (1903), 703; vgl. auch *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1904), 113.

<sup>3</sup> G. JUST, *Zeitschr. phys. Chem.* **63** (1908), 513.

sucht worden. An dieser Stelle kann ich jedoch von einer Besprechung der, wie es scheint, recht komplizierten Vorgänge absehen, die sich in dem Systeme abspielen, und mich auf allgemeinere Erwägungen beschränken.

### 1. Die Bestimmung des Kaliumferricyanids.

Die Methode zur Bestimmung des Kaliumferricyanids beruht auf der Oxydation des Jodkaliums durch das Ferricyankalium zu elementarem Jod und dessen volumetrischer Bestimmung mit Hilfe von Thiosulfat. Damit die Reaktion im Sinne der Gleichung vollständig von links nach rechts verlaufe, muß eines der auf der rechten Seite stehenden Reaktionsprodukte, sowie es sich bildet, aus dem Systeme entfernt werden, und in der Tat hat bereits CARL MOHR<sup>1</sup> diesen, uns heute, nachdem der Begriff des chemischen Gleichgewichtes uns selbstverständlich geworden ist, geläufigen Weg eingeschlagen, indem er zu der stark sauren Lösung von Ferricyankalium und Jodkalium ein Zinksalz fügte, das mit dem Ferrocyanalkalium, ein praktisch unlösliches Salz, das Ferrocyanzinkkalium  $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ <sup>2</sup> bildet. Auf diese Weise erreichte er es, daß die Umsetzung



glatt verlief und eine dem vorhandenen Ferricyankalium genau äquivalente Menge elementaren Jods abgeschieden wurde. Soweit ist das MOHRsche Verfahren vollkommen korrekt, die Fortsetzung aber kann nicht mehr als einwandfrei bezeichnet werden, denn MOHR neutralisierte nunmehr die freie Säure mit Natriumbikarbonat und titrierte dann die bikarbonatalkalische Jodlösung mit Thiosulfat. Dies ist aber, wie wir heute wissen, unzulässig. Schon CLEMENS WINKLER<sup>3</sup> hat gelegentlich, bei Besprechung der jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure, darauf hingewiesen und OTTO RUFF und WILLI JEROCH<sup>4</sup> haben es, ebenfalls durch Versuche mit schwefliger Säure

<sup>1</sup> CARL MOHR, *Lieb. Ann.* 105 (1858), 60; vgl. auch CLASSENS „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie“, Braunschweig 1903, Bd. 2, S. 697.

<sup>2</sup> L. L. DE KONINCK und E. PROST, *Zeitschr. angew. Chem.*, Jahrg. 1896, 460 und 564.

<sup>3</sup> CLEMENS WINKLER, *Praktische Übungen in der Mafsanalyse*, 3. Aufl., Leipzig 1902, S. 105.

<sup>4</sup> OTTO RUFF und WILLI JEROCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 409.

dazu veranlaßt, durch besondere Experimente festgestellt, daß man bei der Titration bikarbonatalkalischer Jodlösungen mit Thiosulfat infolge partieller Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat stets zu wenig Jod findet, eine Tatsache, die auch ich auf Grund zahlreicher Versuche, über die ich später zu berichten gedenke, vollkommen bestätigen kann. Wie groß der bei derartigen Versuchen erhaltene Fehlbetrag an Jod ist, hängt in sehr hohem Grade von den Versuchsbedingungen ab, so von der Konzentration an Jod, Bikarbonat und Thiosulfat, von der Geschwindigkeit der Titration und von der Lebhaftigkeit des Umrührens; er kann sehr erheblich sein, denn ich habe bei einem Sollverbrauch von 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung Fehlbeträge bis zu 5 ccm gefunden.

Unter diesen Umständen war die Frage, ob und inwieweit das MOHRsche Verfahren, in geeigneter Weise abgeändert, brauchbare Resultate zeitigen würde, noch offen, konnte aber leicht dahin beantwortet werden, daß es bei Innehaltung der im folgenden näher festgelegten Reinigungen nicht allzu hohen Anforderungen an seine Genauigkeit recht wohl genügt.

Es wird zunächst die neu ausgearbeitete Vorschrift gegeben:

Das zu analysierende Salz wird in 500—750 ccm Wasser aufgelöst, dazu werden 10—15 ccm konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1.19, event. 10—15 g Kaliumchlorid, dann 10—20 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und 10 ccm einer etwa molaren Zinksulfatlösung zugefügt. Darauf läßt man die Lösung, die durch Ausscheidung eines sich rasch in das bereits erwähnte Ferrocyanzinkkalium umwandelnden Gemisches von Ferricyanzink und Kaliumzinkferrocyanid getrübt und durch freies Jod gelbbraun gefärbt ist, in einer mit trocken eingesetztem Glasstopfen verschlossenen Flasche 3 Minuten stehen, läßt dann unter Beigabe von Stärkelösung soviel einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung hinzulaufen, bis fast sämtliches Jod verbraucht ist, wartet wieder 3 Minuten und titriert zu Ende. — Da 1 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Ferricyankalilösung 32.921 mg  $K_3FeCy_6$  enthält, so berechnet sich die Menge des vorhandenen roten Blutlaugensalzes in Milligrammen als Produkt aus der Anzahl der zur Titration gebrauchten Kubikzentimeter der  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung und der Zahl 32.921.<sup>1</sup>

Zu dieser Vorschrift sind folgende Erläuterungen zu geben.

a) Der Säurezusatz sowie die starke Verdünnung haben den

<sup>1</sup>  $\log 32.921 = 51747.$

Zweck, die bei grösseren Mengen des Ferricyankalis überhaupt nicht vollkommen vermeidliche Einschließung des primär in mehr oder minder grosser Menge entstehenden gelbbraunen Ferricyanzinks durch das Ferrocyanzinkkalium nach Möglichkeit zu verhindern, da das einmal eingeschlossene Ferricyanzink der Reaktion vollkommen entzogen ist und darum die Analyse einen zu niedrigen Wert ergibt.

b) Selbstverständlich muß man wie bei allen exakten Jodbestimmungen, bei denen auch nur einigermaßen erhebliche Quantitäten des freien Halogens in Frage kommen, nach der Vorschrift von JULIUS WAGNER<sup>1</sup> die Lösung in einer enghalsigen Flasche mit trocken eingesetztem Stöpsel halten und mit einem hinreichenden Überschuß von Jodkalium arbeiten, damit die Dampfspannung des Jods genügend herabgesetzt sei und während der Titration selbst keine Verluste entstehen.

c) Das zweimalige Warten während je dreier Minuten ist darum nötig, weil die Umsetzung in dem vorliegenden heterogenen Systeme nicht momentan verläuft. Nach den ersten 3 Minuten hat sich die Reaktion fast bis zu Ende abgespielt, titriert man jetzt aber sogleich bis zu vollständiger Entfärbung, so beobachtet man nicht selten ein mehrmaliges Nachbläuen, durch das man das Gefühl der Unsicherheit erhält. Hat man hingegen nach der Vorschrift auch das zweite Mal die vorgeschriebene Zeit gewartet, so verläuft die Endtitration, sofern die Menge des vorhandenen Ferricyankalis nicht aussergewöhnlich niedrig ist, ganz glatt, und es tritt innerhalb absehbarer Zeit keine störende Nachdunkelung der Lösung ein.

d) Der in der Reaktionsflüssigkeit enthaltene weisse Niederschlag von Kaliumzinkferrocyanid erteilt ihr infolge seiner feinen Verteilung eine ganz leichte bläulich-grüne Tönung, aber diese kann mit der tief dunklen Farbe der Jodstärke nicht verwechselt werden. Der Umschlag ist sowohl bei Tageslicht, wie bei künstlicher Beleuchtung (Metallfaden-Glühlampen) unverkennbar.

e) Wesentlich begünstigt wird der glatte Verlauf der Reaktion durch grössere Mengen von Alkalisalzen, von denen ich besonders Chlorkalium benutzt habe. Bei grösseren Ferricyankalimengen und ferner bei geringeren Säurekonzentrationen, z. B. bei Versuchen in essigsaurer Lösung, habe ich stets Kaliumchloridzusätze gemacht. Die Erklärung für den günstigen Einfluß des Chlorkaliums dürfte in der kolloidalen Natur des Ferrocyanzinkkaliums zu suchen sein.

<sup>1</sup> JULIUS WAGNER, *Z. anorg. Chem.* 19 (1899), 432.

Schon DE KONINCK und PROST<sup>1</sup> hatten bei ihrer sorgfältigen Untersuchung über die Fällung des Zinks durch Kaliumferrocyanid in saurer Lösung bemerkt, daß das sich abscheidende Doppelsalz von Kalium- und Zinkferrocyanid in zwei verschiedenen „Modifikationen“, einer gallertartigen und einer körnigen, einer weniger und einer mehr reaktionsfähigen, vorkommt. Im Sinne der Kolloidchemie sind diese beiden „Modifikationen“ als Komplexe von verschiedener Teilchengröße aufzufassen, und es war daher zu erwarten, daß die unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. in salzsaurer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich gehende Umwandlung der feinteiligen in die grobteilige Form durch starken Salzzusatz sehr wesentlich beschleunigt werden würde. Die Richtigkeit dieser Vermutung liefs sich leicht durch das Verhalten des Zinkferrocyanids bei der Oxydation mit Permanganat in salzsauerm Medium bestätigen. Unter sonst gleichen Bedingungen wird das bei Anwesenheit von Chlorkalium gefällte körnige Doppelsalz viel schwerer als die in dessen Abwesenheit entstandene gallertartige Modifikation angegriffen. Und ebenso wie die chemische Reaktionsfähigkeit hängt auch die Fähigkeit eines Kolloids, andere Stoffe einzuschließen oder zu adsorbieren, von seiner Teilchengröße ab; je größer diese ist, um so kleiner sind jene.

Die in Tabelle 1 unter Nr. 1—21 angeführten Analysen dienen als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode. Als Versuchsmaterial wurde das reine „Kaliumferricyanid zur Analyse“ von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin verwendet, das, da es nicht ganz trocken war, zunächst in fein gepulvertem Zustande unter Lichtabschluß im Exsikkator längere Zeit über Chlorcalcium aufbewahrt worden war.

Betrachtet man die Kolumne, in der die absoluten Fehler in Milligrammen angegeben sind, und zwar zunächst die Analysen 1 bis 9, so sieht man, daß die Minusfehler durchaus vorherrschen, nur gelegentlich treten, besonders bei kleinen Ferricyankaliwerten, Plusfehler auf. Die Ursache für diese Erscheinung sehe ich in der bereits besprochenen Tendenz des Zinkferrocyanids, kleine Mengen des Ferricyanzinks einzuschließen. Vollkommen im Einklange mit dieser Auffassung stehen die Tatsachen, daß erstens die Minusfehler ihren größten Betrag in Analyse Nr. 9, d. h. bei der größten zu bestimmenden Ferricyankalimenge haben und daß sie zweitens bei

<sup>1</sup> L. L. DE KONINCK und E. PROST, *Zeitschr. angew. Chem.*, Jahrg. 1896, 460 und 564.

Tabelle 1.

Nr.	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub> angewandt in g	Salzsäure spez. Gew. 1.19 in ccm	Salzzusatz	Volumen der Lösung in ccm	<sup>1</sup> / <sub>10</sub> -norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> verbr. in ccm	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub> gefunden in g	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub> in %	Fehler in mg	Fehler in %
1	0.0112	10	—	etwa 600	0.36	0.0119	105.81	+0.7	+5.81
2	0.6597	10	—	600	20.05	0.6601	100.05	+0.4	+0.05
3	0.6808	10	—	600	20.61	0.6785	99.66	-2.3	-0.34
4	0.6831	10	—	600	20.73	0.6825	99.90	-0.6	-0.10
5	0.6900	10	—	600	20.95	0.6897	99.95	-0.3	-0.05
6	0.7075	10	—	600	21.52	0.7085	100.13	+1.0	+0.13
7	0.7802	10	—	600	23.64	0.7783	99.75	-1.9	-0.25
8	0.7968	10	—	600	24.15	0.7950	99.78	-1.8	-0.22
9	1.6138	10	—	600	48.91	1.6101	99.75	-3.7	-0.25
10	0.9949	10	—	etwa 800	30.22	0.9949	100.00	±0.0	±0.00
11	0.8057	15	—	800	24.51	0.8069	100.15	+1.2	+0.15
12	0.9916	15	—	800	30.12	0.9916	100.00	±0.0	±0.00
13	0.9967	15	—	800	30.27	0.9965	99.98	-0.2	-0.02
14	1.0015	15	—	800	30.45	1.0024	100.10	+0.9	+0.10
15	0.6676	10	5 g KCl	etwa 600	20.26	0.6670	99.91	-0.6	-0.09
16	1.6203	10	10 g KCl	600	49.16	1.6184	99.88	-1.9	-0.12
17	0.6617	10	5 g NaCl	600	20.12	0.6624	100.10	+0.7	+0.10
18	0.6637	10	4 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	600	20.18	0.6643	100.10	+0.6	+0.10
19	1.3178	10	10 g KCl	etwa 800	40.00	1.3168	99.93	-1.0	-0.07
20	1.6105	10	"	800	48.92	1.6105	100.00	±0.0	±0.00
21	1.6141	10	"	800	49.01	1.6134	99.96	-0.7	-0.04

größerer Verdünnung und bei Hinzufügung größerer Salzmengen in den Hintergrund treten oder sogar verschwinden (vgl. Analyse 10—21).

Tabelle 2.<sup>1</sup>

Nr.	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub> angew. in g	Salzzusatz	Volumen der Lösung in ccm	<sup>1</sup> / <sub>10</sub> -norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> verbr. in ccm	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub> gefunden		Fehler	
					in g	in %	in mg	in %
22	0.0105	—	etwa 600	0.30	0.0099	94.06	−0.6	−5.94
23	0.6607	—	600	20.07	0.6607	100.00	±0.0	±0.00
24	0.6657	—	600	20.19	0.6647	99.85	−1.0	−0.15
25	0.7921	—	600	24.03	0.7911	99.87	−1.0	−0.13
26	1.6352	—	etwa 800	49.60	1.6329	99.86	−2.3	−0.14
27	0.6670	5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	etwa 600	20.25	0.6667	99.95	−0.3	−0.05
28	0.7035	5 g KCl	600	21.34	0.7025	99.86	−1.0	−0.14
29	0.6676	10 g KCl	600	20.24	0.6663	99.81	−1.3	−0.19
30	1.1516	„	etwa 800	34.93	1.1499	99.86	−1.7	−0.14
31	1.6388	„	800	49.66	1.6349	99.76	−3.9	−0.24
32	1.6395	„	800	49.72	1.6368	99.84	−2.7	−0.16

In Übereinstimmung damit steht auch die Tabelle 2, in der die Resultate der Analysen in essigsaurer Lösung zusammengestellt sind. Hier gibt es überhaupt keine Plusfehler mehr, trotzdem die Lösungen von ihrer Herstellung aus Natriumacetat und Salzsäure her sämtlich erhebliche Alkalisalzmengen enthalten, und selbst die Verdünnung und weiterer Salzzusatz vermögen das Minus nicht mehr zu kompensieren. Immerhin aber halten sich — die Tatsache muß betont werden — die Fehler selbst in den ungünstigsten Fällen durchaus innerhalb der für derartige Bestimmungen zulässigen Grenzen, denn, abgesehen selbstverständlich von den Analysen Nr. 1 und 22, bei denen extrem kleine Einwagen gemacht worden waren, übersteigt der relative Fehler nur einmal 0.3%, da glücklicherweise der absolute Fehler nur dann erheblich wird, wenn größere absolute Mengen vorliegen. Da die Methode ferner innerhalb sehr weiter

<sup>1</sup> Sämtliche Lösungen wurden dadurch essigsauer gemacht, daß sie mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und darauf mit 40 ccm einer Natriumacetatlösung versetzt waren, die durch Auflösung von 250 g kristallisierten Natriumacetats C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O in 500 ccm Wasser zu einem Gesamtvolumen von etwa 675 ccm hergestellt worden war.

Grenzen hinsichtlich der absoluten Mengen des roten Blutlaugensalzes brauchbar ist, so scheint sie mir nicht allzuhohen Anforderungen recht wohl zu genügen.

## 2. Die indirekte Bestimmung des Kaliumferrocyanids.

Offenbar läßt sich die soeben für das Kaliumferricyanid beschriebene Methode auch auf das Ferrocyanalkali übertragen, sofern es gelingt, erstens das gelbe Blutlaugensalz quantitativ in das rote zu verwandeln und zweitens das überschüssige Oxydationsmittel, ohne das Kaliumferricyanid in Mitleidenschaft zu ziehen, vollkommen zu zerstören, damit es nicht etwa auf das Jodkalium oxydierend einwirke.

Die Lösung dieser Aufgabe bietet keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat und zur Reduktion des überschüssigen Permanganats Oxalsäure oder noch besser Jodkalium benutzt und dann das in diesem letzten Falle ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfat entfernt.

Für den Fall der Verwendung von Oxalsäure lautet die Vorschrift folgendermaßen:

Man löst die zu analysierende Substanz in 600—800 ccm Wasser, setzt 10—15 ccm konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 hinzu und läßt aus einer Bürette zu der Lösung so lange etwa  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, deren Titer so wenig wie der der Oxalsäure bekannt zu sein braucht, hinzulaufen, bis die Lösung sehr deutlich rot gefärbt ist. Dann fügt man 20 ccm einer ganz roh  $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäurelösung hinzu und wartet etwa 5 Minuten. Nach dieser Zeit ist das überschüssige Permanganat so gut wie vollständig zerstört, und die Lösung hat die rein gelbe Farbe des gelösten Ferricyankaliums angenommen. Nunmehr setzt man Jodkalium und Zinksalz hinzu und bestimmt das entstandene rote Blutlaugensalz in der im Abschnitte 1 angegebenen Weise. — Die Berechnung ergibt sich aus der Tatsache, daß ein Molekül Kaliumferrocyanid einem Moleküle Thiosulfat äquivalent ist, d. h. 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung entspricht 0.0001 Mol des gelben Blutlaugensalzes, also 36.831 mg  $K_4FeCy_6$  oder 42.236 mg  $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ .<sup>1</sup>

Nähere Erklärungen sind hier nicht erforderlich.

Tabelle 3 enthält unter Nr. 1—11 die Resultate, die ich nach

<sup>1</sup>  $\log 36.831 = 56621$ ;  $\log 42.236 = 63568$ .

Tabelle 3.<sup>1</sup>

Nr.	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ angew. in g	Säure	$\frac{1}{10}$ -norm. $Na_2S_2O_3$ verbr. in ccm	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ gefunden		Fehler	
				in g	in %	in mg	in %
1	0.0139	10 ccm konz. HCl	0.37	0.0156	112.43	+1.7	+12.43
2	0.0215	"	0.56	0.0237	110.01	+2.2	+10.01
3	0.1504	"	3.62	0.1529	101.66	+2.5	+1.66
4	0.3066	"	7.31	0.3087	100.70	+2.1	+0.70
5	0.3193	"	7.61	0.3214	100.66	+2.1	+0.66
6	0.6707	"	15.84	0.6690	99.75	-1.7	-0.25
7	0.7594	"	17.97	0.7590	99.95	-0.4	-0.05
8	1.1349	"	26.88	1.1353	100.03	+0.4	+0.03
9	1.3925	"	32.92	1.3904	99.85	-2.1	-0.15
10	1.6024	"	37.91	1.6011	99.92	-1.3	-0.08
11	2.1046	"	49.78	2.1025	99.90	-2.1	-0.10
12	0.0165	6 ccm konz. $H_2SO_4$	0.40	0.0169	102.39	+0.4	+2.39
13	0.6365	"	15.03	0.6348	99.73	-1.7	-0.27
14	2.0814	"	49.33	2.0835	100.10	+2.1	+0.10
15	0.0199	10 ccm konz. $H_2SO_4$	0.49	0.0207	104.00	+0.8	+4.00
16	0.6483	"	15.36	0.6487	100.07	+0.4	+0.07
17	2.0784	"	49.27	2.0810	100.12	+2.6	+0.12
18	2.0898	"	49.53	2.0920	100.10	+2.2	+0.10
19	0.8076	20 ccm konz. $H_2SO_4$	19.15	0.8088	100.15	+1.2	+0.15

dieser Methode gewonnen habe. Als Analysensubstanz benutzte ich durch Umkristallisieren gereinigtes Ferrocyanalkali  $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ , über dessen Reindarstellung man im folgenden Abschnitt die erforderlichen Angaben findet. Die Salzsäure kann man durch 6—10 ccm konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 ersetzen — eine noch größere Schwefelsäuremenge schadet auch nichts —, muß dann aber bis zu annähernd vollständiger Reduktion 10 Minuten warten. Weniger als 6 ccm Schwefelsäure zu nehmen oder die Wartezeit abzukürzen empfiehlt sich nicht. So erhielt ich bei Anwendung von nur 3 ccm Schwefelsäure und 10 Minuten langem Warten

anstatt 0.6373 g  $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$  0.6402 g = 100.40 %

<sup>1</sup> Das Volumen der Lösung betrug in allen Fällen etwa 600 ccm, Alkalisalz war in keinem Falle hinzugefügt worden.

und bei 10 ccm Schwefelsäure und nur 5 Minuten langem Warten

anstatt 0.6344 g  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.6378 g = 100.53%,

wahrscheinlich, weil die Reduktion des Permanganats in beiden Fällen nicht vollständig genug verlaufen war. — Die Analyseergebnisse sind als befriedigend zu bezeichnen.

Glatter als bei Verwendung von Oxalsäure verläuft die Reduktion mit Hilfe von Jodkalium in essigsaurer Lösung, Entfernung des in Freiheit gesetzten Jods mittels Thiosulfat und Bestimmung des Ferricyankaliums nach dem angegebenen Verfahren.

Wegen der Einzelheiten dieser Methode der Permanganatreduktion sei auf die Vorschrift im dritten Abschnitte dieser Mitteilung verwiesen; als Beleg dienen die Zahlen der Tabelle 4.

Tabelle 4.<sup>1</sup>

Nr.	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angew. in g	Konz. Salz- säure in ccm	Salz- zusatz	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbr. in ccm	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden		Fehler	
					in g	in %	in mg	in %
1	1.9737	15	15 g KCl	46.63	1.9695	99.79	-4.2	-0.21
2	0.0325	25	—	0.73	0.0308	94.87	-1.7	-5.13
3	0.4291	25	—	10.11	0.4270	99.51	-2.1	-0.49
4	0.7974	25	—	18.85	0.7961	99.84	-1.3	-0.16
5	1.1741	25	—	27.78	1.1733	99.93	-0.8	-0.07
6	1.5893	25	—	37.59	1.5876	99.90	-1.7	-0.10
7	1.9340	25	—	45.76	1.9327	99.93	-1.3	-0.07
8	1.9677	25	—	46.54	1.9657	99.90	-2.0	-0.10
9	1.9534	30	—	46.16	1.9496	99.81	-3.8	-0.19

### 3. Die direkte Bestimmung des Ferrocyankaliums.

Die erste volumetrische Methode zur Bestimmung des Kaliumferrocyanids ist von E. DE HAËN<sup>2</sup> ausgearbeitet worden. Zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des gelben Blutlaugensalzes

<sup>1</sup> Alle Lösungen hatten ein Volumen von etwa 800 ccm und enthielten 60 ccm der in der Anmerkung zu Tabelle 2 und auch im Text mehrfach erwähnten Natriumacetatlösung, die 15 ccm der konzentrierten Salzsäure äquivalent waren. Die Lösungen waren vor ihrer Verwendung zur indirekten Ferrocyanalibestimmung zu direkten Bestimmungen nach dem im 3. Abschnitte dieser Mitteilung behandelten Verfahren benutzt worden und sind daher in der Tabelle 5 unter den Nummern 20\* bis 28\* noch einmal aufgeführt.

<sup>2</sup> E. DE HAËN, *Lieb. Ann.* **90** (1854), 160.

in Wasser läßt man aus einer Bürette so viel einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung hinzulaufen, bis das reine Gelb des gebildeten Kaliumferricyanids einen durch einen Überschufs des Oxydationsmittels bedingten rötlichen Ton annimmt. Der Umschlag ist indessen sehr undeutlich, und daher haben ihn schon vor langer Zeit F. W. GINTL<sup>1</sup> und neuerdings H. BOLLENBACH<sup>2</sup> durch Hinzufügung einer Spur von Ferrisalz, das mit dem Ferrocyankalium lösliches Berlinerblau bildet, besser sichtbar zu machen gesucht, wobei an Stelle des Überganges gelb  $\rightarrow$  rötlichgelb bei GINTL der Übergang blaugrün  $\rightarrow$  rötlichgelb und bei BOLLENBACH, der mit einem Überschufs von Permanganat oxydiert und diesen Überschufs mit einer  $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyanikalilösung zurücktitriert, an Stelle des Überganges rötlichgelb  $\rightarrow$  gelb der Übergang rötlichgelb  $\rightarrow$  blaugrün tritt.

Auch nach der im folgenden angegebenen Methode wird das gelbe Blutlaugensalz mit einem Überschufs von Permanganat zu Ferricyankalium oxydiert, aber der Überschufs wird nach VOLHARD jodometrisch zurückgemessen. Unerläßliche Voraussetzung für dies Verfahren war, Bedingungen aufzufinden, unter denen erstens die Oxydation des Ferrocyanikalis glatt verläuft und zweitens das Permanganat durch Jodkalium quantitativ reduziert wird, ohne daß aber drittens das gebildete Ferricyankali die Möglichkeit hätte, auch seinerseits auf das Jodkalium oxydierend einzuwirken. Während also bei der im ersten Abschnitte dieser Abhandlung beschriebenen Methode der Erfolg auf der quantitativen Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch Kaliumjodid beruht, kommt es hier darauf an, das Kaliumferricyanid überhaupt an jeder oxydierenden Einwirkung auf das Jodkalium zu hindern.

In neutraler Lösung kann man dies Ziel, wie die eingangs erwähnten Untersuchungen über das System Ferri- und Ferrocyankalium, Kaliumjodid und Jod gelehrt haben und wie auch durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichtsbedingung



$$\text{oder} \quad \frac{[\text{FeCy}_6''']^2 [\text{J}']^3}{[\text{FeCy}_6''']^2 [\text{J}_3']} = \text{konst.}$$

verständlich wird, durch weitgehende Verdünnung erreichen, ich aber mußte einerseits der Oxydation des Ferrocyanikalis, anderer-

<sup>1</sup> W. F. GINTL, *Zeitschr. analyt. Chem.* **6** (1867), 446.

<sup>2</sup> H. BOLLENBACH, *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 687.

seits der Reduktion des Permanganatüberschusses wegen in saurer Lösung arbeiten. Nun geht in saurer Lösung die Oxydation des Jodkaliums durch das rote Blutlaugensalz sehr viel leichter als in neutraler Lösung vor sich, es mußte also festgestellt werden, ob ein analytisch bequem und sicher erreichbarer Säuregrad existierte, der die notwendige Oxydations- und Reduktionsreaktion leicht ermöglichte, die oxydierende Wirkung des Ferricyankaliums aber noch nicht zur Geltung kommen liefs. Das Experiment hat gezeigt, daß die Absicht erreicht wird, wenn man in genügend verdünnter essig-saurer Lösung arbeitet.

Die Vorschrift lautet folgendermaßen:

Das Kaliumferrocyanid wird in 600—800 ccm Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und 40—60 ccm einer Natriumacetatlösung gefügt, die durch Auflösung von 250 g kristallisierten Natriumacetats  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 500 ccm Wasser zu einem Gesamtvolumen von etwa 675 ccm dargestellt ist.<sup>1</sup> Dann läßt man aus einer Bürette unter lebhaftem Schütteln eine mit SÖRENSEN'Schem Natriumoxalat eingestellte,  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung hinzulaufen, bis die Lösung vollkommen klar und stark rot gefärbt ist, setzt darauf ohne weiteren Verzug 10 ccm einer 10%igen Jodkalilösung hinzu, wartet etwa 3 Minuten und titriert das abgeschiedene Jod unter Stärkezusatz mit einer zweckmäfsig nach VOLHARD auf die Permanganatlösung eingestellten  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. — Zieht man von der Anzahl der angewendeten Kubikzentimeter des Permanganats die Anzahl der Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung ab, so erhält man die Anzahl der für die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes verbrauchten Kubikzentimeter der Permanganatlösung, die man nur noch mit der Zahl 42.236 ( $\log 42.236 = 62568$ ) zu multiplizieren braucht, um die vorhandene Menge des kristallisierten Ferrocyankaliums  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Milligrammen zu wissen.

Die Vorschrift erfordert einige Erläuterungen:

a) Käuflicher Eisessig<sup>1</sup> darf nicht verwendet werden, da er oft erhebliche Mengen von empyreumatischen Stoffen enthält, die ebenfalls von Permanganat oxydiert werden, also zu hohen Permanganat-

<sup>1</sup> Die Löslichkeit des Natriumacetats in Wasser ist im *Chemiker-Kalender* (Jahrg. 1909, Bd. 1, S. 284) falsch angegeben. Mehr Vertrauen verdient die Tabelle in ABEGGS „Handbuch der anorganischen Chemie“, II<sup>1</sup>, S. 314.

<sup>2</sup> „Essigsäure (Eisessig) 1.064, acid. acetic. puriss. glac. 1.064, pro analysi“, von E. MERCK in Darmstadt.

verbrauch bedingen und damit zu hohe Ferrocyankaliwerte vor-täuschen würden. Jedoch kann man sich auch — darauf sei hier ausdrücklich hingewiesen — auf das Natriumacetat nicht unbedingt verlassen. Während ein älteres, von E. MERCK in Darmstadt bezogenes Präparat „Natrium aceticum puriss. cryst.“ keine durch Permanganat oxydierbaren Bestandteile enthielt, verbrauchten 60 ccm der oben angegebenen Lösung, die mit einem von derselben Firma neu gelieferten Produkte desselben Namens hergestellt war, 0.20 ccm meiner  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung; das neu gelieferte Präparat hatte auch einen übeln Geruch.

b) Das zu der Ferrocyankalilösung fließende Permanganat wird augenblicklich reduziert, während gleichzeitig die Lösung eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Bei größeren Ferrocyankalimengen tritt ein mehr oder minder dunkel gefärbter Niederschlag auf, aber dieser verschwindet bei weiterem Permanganatzusatz wieder. Ein Überschufs von Permanganat ist ganz unverkennbar durch eine mehr oder minder intensive rote Farbe und vollkommene Klarheit der Lösung gekennzeichnet; löst der Niederschlag sich nicht, so fehlt es an Permanganat.

c) In essigsaurer Lösung verläuft die Reduktion des Permanganats durch Jodkalium nicht momentan, ist aber nach 3 Minuten sicher quantitativ vor sich gegangen.

d) Es wurden teils aus gewöhnlicher käuflicher Stärke, teils aus der von KAHLBAUM bezogenen „löslichen Stärke in Teigform“ hergestellte Stärkelösungen benutzt. Die bekannte Jodzinkstärke darf hier natürlich wegen ihres Zinkgehaltes nicht angewendet werden. Der Umschlag von grau bis olivgrün in reines Eigelb ist, wenn man nicht zu wenig Stärke genommen hat, deutlich zu erkennen.

Die nach der angegebenen Methode ausgeführten Beleganalysen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Als Versuchsmaterial diente mir ein sulfatfreies, durch mehrfaches Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, bei anderer Gelegenheit auch durch einfaches Umkristallisieren aus Wasser erhaltenes, zwischen Filtrierpapier an der Luft getrocknetes Präparat von der Formel  $\text{FeCy}_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup> Die in der Literatur gelegentlich gemachte Angabe,<sup>2</sup> daß man durch Fällung der konzentrierten wässerigen Lösung mit Alkohol zu der — übrigens nach der Angabe von K. SCHRÖDER ziemlich hygro-

<sup>1</sup> K. SCHRÖDER, *Chem. Ztg.* **23** (1899), 533. 540 u. 557.

<sup>2</sup> E. RUPP und A. SCHIEDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2432.

Tabelle 5.

Nr.	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ angew. in g	Volumen der Lösung in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ zugesetzt in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_8$ hinzugefügt in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ verbraucht in ccm	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ gefunden in g	in %	Fehler in mg	in %
1	0.0186	etwa 600	2.64	2.21	0.43	0.0182	97.64	-0.4	-2.36
2	0.1520	600	5.22	1.62	3.60	0.1521	100.03	+0.1	+0.03
3	0.2120	600	6.86	1.85	5.01	0.2116	99.81	-0.4	-0.19
4	0.3615	600	10.88	2.30	8.58	0.3624	100.24	+0.9	+0.24
5	0.4232	600	11.24	1.23	10.01	0.4228	99.90	-0.4	-0.10
6	0.6327	600	17.81	2.86	14.95	0.6314	99.80	-1.3	-0.20
7	0.8489	600	22.51	2.43	20.08	0.8481	99.90	-0.8	-0.10
8	0.8861	600	22.49	1.53	20.96	0.8853	99.91	-0.8	-0.09
9	0.0077	etwa 800	3.70	3.51	0.19	0.0080	104.22	+0.3	+4.22
10	0.0237	800	1.89	1.35	0.54	0.0228	96.23	-0.9	-3.77
11	0.0342	800	1.90	1.05	0.85	0.0359	104.97	+1.7	+4.97
12	0.3392	800	13.58	5.57	8.01	0.3383	99.74	-0.9	-0.26
13	0.6754	800	19.06	3.10	15.96	0.6741	99.81	-1.3	-0.19
14	1.0652	800	28.06	2.86	25.20	1.0643	99.92	-0.9	-0.08
15	1.2797	800	31.96	1.68	30.28	1.2789	99.94	-0.8	-0.06
16	1.3547	800	34.88	2.86	32.02	1.3524	99.83	-2.3	-0.17
17	1.6850	800	42.91	3.05	39.86	1.6835	99.91	-1.5	-0.09
18	1.9099	800	47.63	2.41	45.22	1.9099	100.00	$\pm 0.0$	$\pm 0.00$
19	1.9711	800	49.47	2.80	46.67	1.9711	100.00	$\pm 0.0$	$\pm 0.00$
20*	1.9737	800	49.45	2.72	46.73	1.9737	100.00	$\pm 0.0$	$\pm 0.00$
21*	0.0325	800	5.38	4.59	0.79	0.0334	102.67	+0.9	+2.67
22*	0.4291	800	13.78	3.64	10.14	0.4283	99.81	-0.8	-0.19
23*	0.7974	800	21.05	2.15	18.90	0.7983	100.11	+0.9	+0.11
24*	1.1741	800	31.49	3.71	27.78	1.1733	99.93	-0.8	-0.07
25*	1.5893	800	40.82	3.21	37.61	1.5885	99.95	-0.8	-0.05
26*	1.9340	800	49.18	3.41	45.77	1.9331	99.95	-0.9	-0.05
27*	1.9677	800	49.24	2.64	46.60	1.9682	100.03	+0.5	+0.03
28*	1.9534	800	49.37	3.08	46.29	1.9551	100.09	+1.7	+0.09

\* Die Analysen Nr. 20—28 entsprechen den Analysen der Tabelle 4.

skopischen — wasserfreien Verbindung gelange, entspricht den Tatsachen nicht.

Die Analysen erstrecken sich über ein Gebiet von 8 mg bis zu fast 2 g; die Fehler sind meist negativen Vorzeichens, da die Titration ja einen kleinen Überschuss von Thiosulfat erfordert, lassen aber keinen Gang erkennen. Zur Beurteilung der Genauigkeit der Methode sei noch hinzugefügt, daß ein Fehler von 0.10 ccm einem absoluten Betrage von 4.2 mg entspricht; der außergewöhnlich grofse Maximalfehler (Versuch 16) also nur 0.06 ccm ausmacht. Im Mittel beträgt der Fehler etwa 0.7 mg oder weniger als 0.02 ccm.

Diese Methode, die sich auch des außergewöhnlich hohen Äquivalentgewichtes und der leichten Reindarstellung des gelben Blutlaugensalzes wegen zur Urtiterstellung von Permanganat- oder Thiosulfatlösungen eignet, scheint sowohl vor derjenigen von GINTL wie auch derjenigen von BOLLENBACH gewisse Vorteile zu bieten. Nach dem Verfahren von GINTL konnte ich wirklich gute Umschläge nicht erzielen, und das Verfahren von BOLLENBACH, das ich aus eigener Erfahrung nicht kenne, liefert nach den Beleganalysen des Verfassers selbst weniger genaue und konstante Werte als das meinige,<sup>1</sup> wenn es vielleicht auch in vielen Fällen gute Dienste wird leisten können.

Natürlich versagen alle drei auf der DE HAËNSchen Permanganatmethode beruhenden Verfahren dann, wenn neben dem gelben Blutlaugensalz noch andere oxydierbare Bestandteile, z. B. Rhodanverbindungen, vorhanden sind. In solchen Fällen wird sich die indirekte Methode, die ich im zweiten Abschnitte dieser Abhandlung beschrieben habe, oft als brauchbar erweisen.

#### 4. Die Bestimmung von Ferro- und Ferricyankalium nebeneinander.

Durch Kombination der in den Abschnitten 1 und 3 besprochenen Verfahren bot sich die Möglichkeit, in einem Gemisch von Ferro- und Ferricyankalium beide Bestandteile nebeneinander

<sup>1</sup> In die von BOLLENBACH, *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 690, gegebene Analysentabelle hat sich eine Reihe von Rechenfehlern eingeschlichen. Ich gebe hier die richtigen Werte:

Angw.:	0.4228	0.5285	0.2114	0.1057	0.7399	0.7399	0.6342	1.0570	0.0423	0.8456 g
Gef. {	0.4240	0.5313	0.2115	0.1063	0.7443	0.7397	0.6345	1.0580	0.0418	0.8475 g
	100.29	100.53	100.04	100.53	100.60	99.98	100.04	100.10	98.78	100.23 ‰
Fehler {	+1.2	+2.8	+0.1	+0.6	+4.4	-0.2	+0.3	+1.0	-0.5	+1.9 mg
	+0.29	+0.53	+0.04	+0.53	+0.60	-0.02	+0.04	+0.10	-1.22	+0.23 ‰

Tabelle 6.

Nr.	Substanz	Angewandt		Verbraucht		Gefunden		Fehler	
		in g	in %	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{KMnO}_4$ in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	in g	in %	in mg	in %
1	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	1.6744	99.55	39.62	—	1.6733	99.49	-1.1	-0.06
		0.0076	0.45	—	0.28	0.0092	0.55	+1.6	+0.10
2	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	1.6633	98.98	39.37	—	1.6628	98.96	-0.5	-0.02
		0.0171	1.02	—	0.45	0.0148	0.88	-2.3	-0.14
3	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	1.3455	83.49	31.85	—	1.3452	83.47	-0.3	-0.02
		0.2660	16.51	—	8.00	0.2634	16.34	-2.6	-0.17
4	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	1.0191	66.10	24.11	—	1.0183	66.05	-0.8	-0.05
		0.5226	33.90	—	15.78	0.5195	33.70	-3.1	-0.20
5	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	0.5716	41.78	13.52	—	0.5710	41.74	-0.6	-0.04
		0.7964	58.22	—	24.14	0.7947	58.05	-1.7	-0.13
6	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	0.3364	24.20	7.91	—	0.3341	24.03	-2.3	-0.17
		1.0537	75.80	—	31.92	1.0508	75.60	-2.9	-0.20
7	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6$	0.0084	0.63	0.18	—	0.0076	0.57	-0.8	-0.06
		1.3139	99.37	—	39.85	1.3119	92.21	-2.0	-0.16

zu bestimmen. Ich verfuhr so, daß ich die auf 700—800 ccm verdünnte wässrige Lösung der beiden komplexen Cyanide mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und den diesen etwa äquivalenten 60 ccm der bereits mehrfach erwähnten Acetat-lösung versetzte und das gelbe Blutlaugensalz nach dem direkten Verfahren — Rückmessung des überschüssigen Permanganats mit Thiosulfat — bestimmte. Zu der so erhaltenen Lösung wurden dann 10 ccm konzentrierte Salzsäure und weitere 10 ccm der 10%igen Jodkaliumlösung sowie 10 ccm der etwa molaren Zinklösung gefügt, um die Gesamtmenge des jetzt vorhandenen Ferricyankalis nach der in Abschnitt 1 behandelten Methode zu ermitteln. Das in dem ursprünglichen Gemisch enthaltene rote Blutlaugensalz berechnet sich dann aus der Differenz von Gesamtthiosulfat und Permanganat durch Multiplikation mit dem Ferricyankalfaktor. — Die Beleganalysen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

### Zusammenfassung.

Unter den im Text näher angegebenen Bedingungen lassen sich das rote und das gelbe Blutlaugensalz — dieses nach vorangehender Oxydation zu dem roten Salz mittels eines vor der Weiterarbeit zu zerstörenden Überschusses von Permanganat — durch Reduktion mit Jodkalium bei Anwesenheit eines Zinksalzes und Titration des in Freiheit gesetzten Jods durch Thiosulfat quantitativ leicht und mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Eine zweite genaue Methode zur Bestimmung des Kaliumferrocyanids besteht in der Oxydation des Salzes mit Hilfe eines Überschusses von  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, deren Überschufs jodometrisch zurückgemessen wird und deren Verbrauch als Maß für die vorhandene Ferrocyan-kalimenge dient. Durch Kombination beider Verfahren kann man den Gehalt eines Gemisches von Ferro- und Ferricyankalium an beiden Bestandteilen ermitteln.

*Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Kgl. Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1910.

## Über das Bleicoulombmeter.

### Zweite Mitteilung.

Von

FRANZ FISCHER, KARL THIELE und EDWARD B. MAXTED.

Mit 3 Figuren im Text.

**Allgemeines über das Bleicoulombmeter. Das Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsäurem und mit kieselfluorwasserstoffsäurem Blei. Über den Kolloidzusatz beim Bleicoulombmeter.**

Wenn wir in der ersten Mitteilung über die von uns verwendeten Säuren und ihre Herstellung berichtet haben, so wenden wir uns in der vorliegenden Mitteilung der eigentlichen Beschreibung des Bleicoulombmeters zu. Wir hatten gesehen, daß sich Blei am günstigsten genau dem FARADAYSchen Gesetz entsprechend vor allem aus seiner borfluorwasserstoffsäuren, kieselfluorwasserstoffsäuren und p-phenolsulfosauren Lösung abscheidet.

Wir untersuchten daher das Bleicoulombmeter genau mit diesen Elektrolyten und stellten seinen Anwendungsbereich fest. Da nun für alle drei Elektrolyte dieselbe Versuchsanordnung und Arbeitsweise gebraucht wurde, so wollen wir zuerst einige Worte über diese sagen.

#### 1. Allgemeine Versuchsanordnung.

Der Strom wurde der Kraftleitung des Institutes entnommen (110 Volt, Gleichstrom). In diese Hauptleitung war ein Rheostatinband *b* eingeschaltet, von dem die für die Versuche nötige Spannung abgegriffen werden konnte. Die Zellen *e*, *f*, *f'* waren hintereinander geschaltet.

Die Zelle *e* diente als Kupfercoulombmeter. Die Zellen *f*, *f'* (für manche Versuche schalteten wir noch weitere Gefäße ein) dienten als Bleicoulombmeter. Die Einrichtung und Verwendung der Zellen, deren Höhe 12 cm und deren Horizontalquerschnitt  $5 \times 10$  cm war, zeigen Fig. 1 und 2.

In dem Bleicoulombmeter wurden als Anoden 6 cm breite, 4 mm starke Bleiplatten verwendet, die aus reinstem im Handel vorkommenden Weichblei bestanden und von der Firma Jung & Lindig

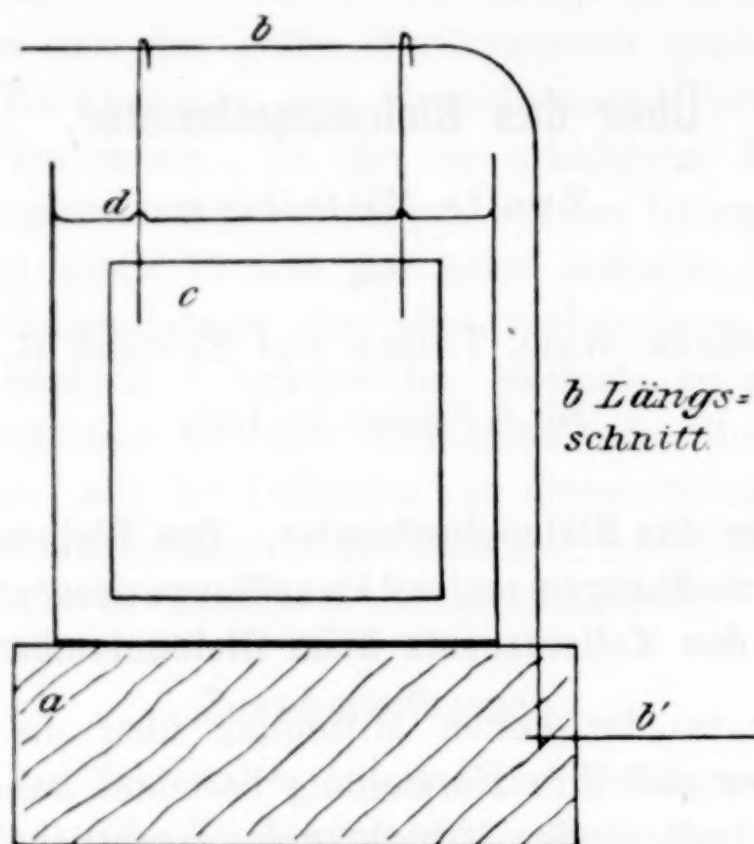


Fig. 1.

in Freiberg (Sachsen) bezogen waren. Jede Zelle enthielt zwei Anodenplatten, welche mit der unteren Kante nur wenig über dem

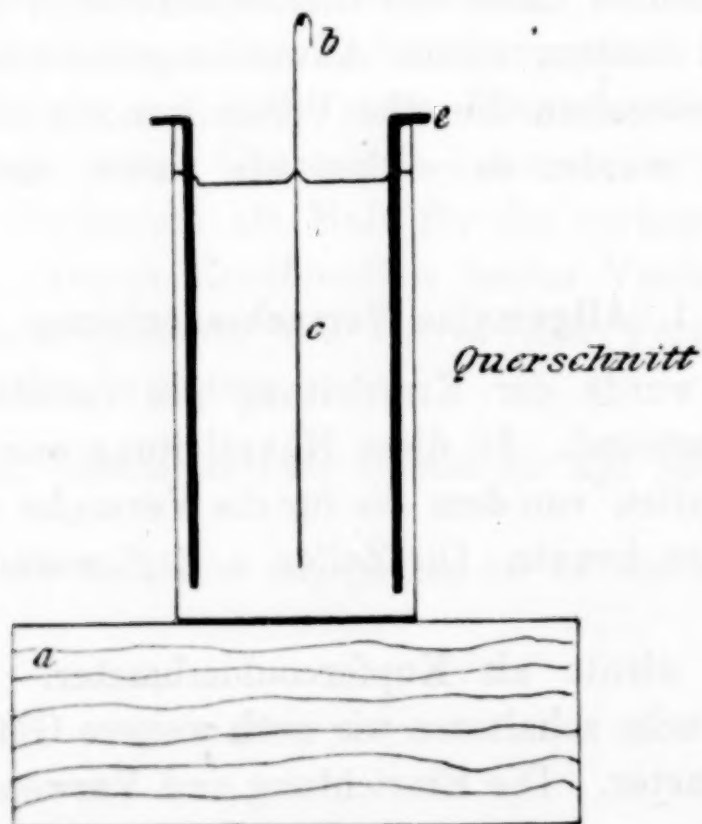


Fig. 2.

Boden des Gefäßes endigten. Die aus der Säure herausragenden Teile der Anoden und die Verbindungsdrähte waren mit Asphaltlack geschützt.

Als Kathoden dienten im Bleicoulombmeter Platinbleche, die 6 cm lang, 6 cm breit und 0.03 mm dick waren, mithin eine Oberfläche von 72 qcm hatten. Zum Aufhängen waren an jedem Blech zwei 7 cm lange und 0.4 mm starke Platindrähte angeschweißt (Fig. 1, c). Die Platinbleche waren, um ein gutes Haften des Niederschlages zu erleichtern, mattiert.

Wie aus Fig. 1 und 2 ersichtlich, standen die Zersetzungs- zellen auf Holzklötzen *a*. In diese Holzklötze war ein starker rechtwinkelig gebogener Messingdraht *b* eingesetzt. An seinem Fusse war die Stromzuführung *b* angebracht, an seinem horizontalen Teil wurden die Kathoden aufgehängt. Der Messingdraht wurde immer blank erhalten, damit guter Kontakt mit den Platindrähten bestand. Auch wurde stets dafür gesorgt, daß die Platinkathode genau in der Mitte zwischen den Bleianoden hing. Der Abstand der Kathode von den Anoden war 1.5 cm.

In dem Kupfercoulombmeter bestanden die Anoden aus 6 cm breiten Kupferblechen, während die Kathode ein 6 cm breiter Streifen von möglichst dünner blanker Kupferfolie war. Die Kupferkathode war an einem Ende umgebogen und hing mit dem umgebogenen Stück bei den Versuchen über dem horizontalen Teil des Messingdrahtes *b*.

Wir haben uns überzeugt, daß man beim Kupfercoulombmeter vollkommen übereinstimmende Resultate erhält, gleichgültig, ob man die Abscheidung auf die an Drähten aufgehängte Platinkathode oder auf eine in gewöhnlicher Weise eintauchende Kathode aus Kupferfolie macht.

Es wäre denkbar gewesen, daß der an und für sich mögliche Fehler bei der Kupferfolie größer wird, weil bei ihr auf der Eintauchlinie Berührung zwischen Kupfer, Elektrolyt und Luftsauerstoff stattfindet. Wie aber Tabelle 1 zeigt, ist der Niederschlag auf der Kupferfolie genau so schwer, wie auf der ganz eintauchenden Platin- kathode, die an zwei Platindrähten aufgehängt wurde.

Wir waren demnach berechtigt, als Vergleichscoulombmeter das Kupfercoulombmeter mit Kupferfolie als Kathode zu benutzen. Allerdings ist es dabei notwendig, für ganz genaue Resultate die Kupfer- folie erst elektrolytisch mit Kupfer zu überziehen, und darauf erst den eigentlichen zur Wägung bestimmten Niederschlag zu erzeugen.

Tabelle 1.

Kath.-Fläche 72 qcm, Kath.-Abstand 2 cm, Temp. 15°. Kupfergehalt 32 g im Liter. Die Kathode der Zelle I bestand aus Kupferfolie ( $\text{Cu}_I$ ). Die Kathode der Zelle II war ein Platinblech ( $\text{Cu}_{II}$ ).

Dauer in Minuten	$i$	$D =$ Amp./qdem	$\text{Cu}_I$	$\text{Cu}_{II}$	in mg	in ‰
10	0.8	1.1	0.1913	0.1913	0.0	0.0
15	1.0	1.4	0.2650	0.2650	0.0	0.0

Der Elektrolyt im Kupfercoulombmeter hatte die von OETTEL<sup>1</sup> empfohlene Zusammensetzung. Die Größe der Kathodenfläche wurde bei allen Versuchen so gehalten, daß das Kupfercoulombmeter innerhalb der Grenzen seiner Genauigkeit blieb, d. h. es wurde nie ein Strom verwendet, der mehr als 0.02—0.03 Amp./qcm und weniger als 0.005 Amp./qcm betrug.<sup>2</sup>

Es scheint nicht ratsam, zu lange mit demselben Kupferelektrolyten zu arbeiten, da sich auch hierdurch leicht ungenaue Resultate einstellen. Er scheint sich allmählich zu verändern, und zwar fielen nach etwa viermonatigem Gebrauch die Gewichte etwas zu klein aus.

## 2. Arbeitsweise.

Der Gang eines Versuches war nun folgender: Die Platinbleche wurden in verdünnter Salpetersäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen, über einem starken Teclubrenner gegläht und dann gewogen. Die Kupferkathode wurde mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen. Dann wurden die Elektroden in die betreffenden Zellen gebracht und der Strom geschlossen. Nach Beendigung des Versuches wurde wieder gewaschen, getrocknet und gewogen.

Aus dem Gewicht des gefundenen Bleis berechneten wir die ihm äquivalente Kupfermenge und verglichen diese mit der als Normalgewicht dienenden Kupfermenge auf der Kathode des Kupfercoulombmeters. Den Berechnungen wurden die Atomgewichte des Internationalen Atomgewichtsausschusses zugrunde gelegt, und zwar wurde die Tabelle vom Jahre 1908 gebraucht, da in diesem Jahre die Arbeit zum größten Teil ausgeführt und beendet wurde. Es ist hiernach  $\text{Cu} = 63.6$ ,  $\text{Pb} 206.9$  zu setzen.

<sup>1</sup> F. OETTEL, *Chem. Ztg.* 17 (1893), 543. 577.

<sup>2</sup> FÖRSTER, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, S. 40.

Eine besondere Schwierigkeit bestand nun darin, den Bleiniederschlag ohne vorherige Oxydation zur Wägung zu bringen. Auch war es notwendig, die Platinbleche vor Stofs zu schützen, da sonst Gewichtsverluste durch event. Abfallen von Bleikristallen eintreten konnten. Wir erreichten dies, indem wir die Platinbleche mit dem Bleiniederschlage schnell vom Elektrolyten unter fließendes Brunnenwasser brachten und rasch abspülten. Die Bleche wurden

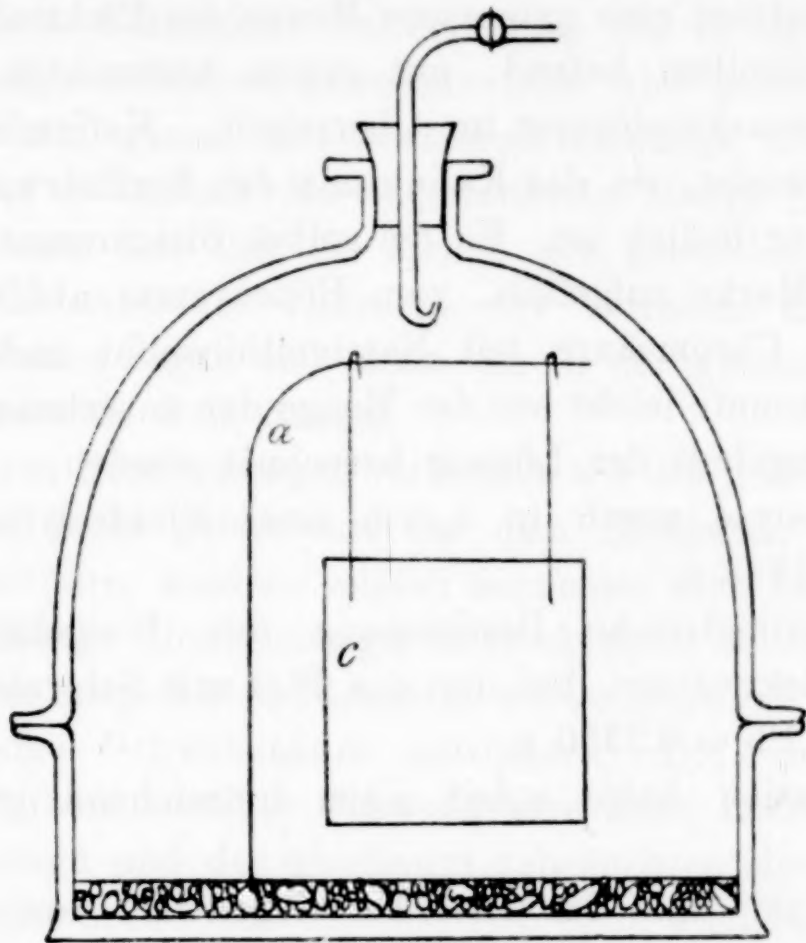


Fig. 3.

dann in eine bereit stehende Zelle mit destilliertem Wasser, darauf in eine solche mit Alkohol gesenkt und nun schnell in den Exsikkator (Fig. 3) über Calciumchlorid (b) gebracht, wo sie im Vakuum in wenigen Minuten trockneten. Im Exsikkator hingen die Bleche c an einem Glasgestell (a) so, daß die Kanten und Ecken nirgends anstießen. Auf diese Weise gelang es, den Bleiniederschlag, auch wenn einmal mehr oder weniger Kristallbildung eingetreten war, noch sicher und ohne Verlust zur Wägung zu bringen.

Der Kupferniederschlag wurde mit destilliertem Wasser abgespült, in Alkohol getaucht und dann ebenfalls im Vakuum über Calciumchlorid am Glasgestell (a) getrocknet.

Die Kupferkathode wurde immer wieder benutzt, während die Platinbleche nach jedem Versuche von neuem sorgfältig gereinigt und gewogen wurden.

### 3. Die quantitative Analyse des Elektrolyten.

#### a) Bleibestimmung.

Um nun den Gehalt unserer Elektrolyte an Blei immer kontrollieren zu können, probierten wir, da uns die gravimetrische Bestimmung zu zeitraubend war, ein titrimetrisches Verfahren zur Bleibestimmung in den von uns gebrauchten Lösungen aus.

Wir versetzten eine gemessene Menge des Elektrolyten, die sich in einem Meßkolben befand, mit einem bestimmten Volum einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Chromsäurelösung im Überschufs. Kaliumbichromat war nicht zu verwenden, da das Kaliumsalz der Borfluorwasserstoffsäure ziemlich schwer löslich ist. Es fiel gelbes Bleichromat aus. Wurde nun bis zur Marke aufgefüllt, vom Bleichromat abfiltriert und die überschüssige Chromsäure mit Natriumthiosulfat und Kaliumjodid bestimmt, so konnte leicht aus der Menge der unverbrauchten Chromsäure der Bleigehalt der Lösung berechnet werden.

Eine Analyse ergab in 5 ccm eines Elektrolyten einen Bleigehalt von 0.2343 g.

Eine gravimetrische Bestimmung des Bleigehalts derselben Menge des Elektrolyten, bei der das Blei mit Schwefelsäure gefällt wurde, ergab  $\text{Pb} = 0.2350$  g.

Die Titration hatte somit einen hinreichend genauen Wert gegeben.

Bemerkt sei, daß das Blei bei Gegenwart von Salpetersäure oder einer anderen oxydierend wirkenden Säure auf die oben beschriebene Art nicht titrimetrisch bestimmt werden kann, denn in diesem Falle stammt dann das aus dem Jodkalium freigemachte Jod nicht ausschließlich von der zu bestimmenden überschüssigen Chromsäure.

Andererseits war die Chromsäuremethode bei der Lösung des p-phenolsulfosauren Bleis auch nicht anwendbar.  $\text{CrO}_3$  wirkt nämlich auf die p-Phenolsulfosäure oxydierend ein. Wir bestimmten daher hier das Blei mittels Gewichtsanalyse durch Fällen mit Schwefelsäure als Bleisulfat.

#### b) Bestimmung des Gehalts an freier und gebundener Säure.

Zur Bestimmung des Gehalts an freier Säure im Elektrolyt wurde zuerst versucht, diesen durch direkte Titration mit normaler Kalilauge festzustellen. Wir mußten aber diesen Weg für eine genaue Bestimmung wieder verlassen, da in der Nähe des Neutral-

punktes basische Bleisalze auszufallen beginnen und sich so kein genauer Umschlagspunkt feststellen läßt.

Es lag nun nahe, den störenden Einfluß des Bleis dadurch zu beseitigen, daß es mit Schwefelsäure ausgefällt wurde. Eine bestimmte Menge des Elektrolyten, dessen Bleigehalt bekannt war, wurde daher mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure versetzt, so daß gerade alles Blei ausgefällt wurde. Die vom Bleisulfat abfiltrierte Flüssigkeit enthielt nun die in der gemessenen Menge Elektrolyt enthalten gewesene freie und gebundene Säure, welche leicht und genau mit normaler Kalilauge titriert werden konnte. Da der Bleigehalt der angewendeten Menge Elektrolyt bekannt war, konnte aus ihm die Menge der gebundenen Säure berechnet werden. Aus der Differenz der Titration und des eben berechneten Wertes ergab sich dann die in der gemessenen Menge Elektrolyt anwesende freie Säure.

Bei späteren Bestimmungen versetzten wir die gemessene Menge Elektrolyt nicht mehr genau mit der dem Bleigehalt äquivalenten Menge Schwefelsäure, sondern setzten bequemer eine beliebige, aber uns bekannte Menge überschüssiger Schwefelsäure hinzu. Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallten Bleisulfat wurde dann bei der Titration die überschüssige Schwefelsäure mittitriert. Die vorhanden gewesene Menge überschüssiger Schwefelsäure kann leicht aus der bekannten Bleimenge und der überhaupt gebrauchten Menge Schwefelsäure berechnet werden, und es läßt sich dann wiederum die Menge der für die überschüssige Schwefelsäure gebrauchten normalen Kalilauge finden. Das Resultat dieser Rechnung muß nun vom Resultat der Titration abgezogen werden; es ist dann wieder die Menge der freien und gebundenen Säure in dem gemessenen Volum des Elektrolyten bekannt, aus der, wie schon oben gesagt, die vorhandene freie Säure berechnet wird.

#### 4. Der Gang der Untersuchung für die Ermittlung des günstigsten Elektrolyten.<sup>1</sup>

Um für die drei oben erwähnten Elektrolyte den Gehalt an Bleisalz und freier Säure zu ermitteln, der für das Bleicoulombmeter jedesmal den weitesten Genauigkeitsbereich gewährleistete, wurde bei allen drei Lösungen folgendes Verfahren innegehalten.

<sup>1</sup> Genauere Angaben mit vollständigen Tabellen finden sich in der Dissertation von KARL THIELE, Über das Bleicoulombmeter, Berlin 1909.

Wir studierten zuerst die Abhängigkeit der Bleiabscheidung von dem Gehalte an freier Säure. Die Elektrolyte hierzu wurden so hergestellt, daß wir aus einer Bürette in eine Anzahl Literflaschen je dieselbe Anzahl Kubikzentimeter einer der drei Bleisalzlösungen fließen ließen, die die gewünschte Bleimenge enthielten. Dann setzten wir ebenfalls aus einer Bürette die gewünschte Menge freier Säure hinzu und füllten mit destilliertem Wasser zum Liter auf. Zur Erläuterung möge folgende Tabelle 2 dienen, die die für den borfluorwasserstoffsäuren Elektrolyten gebrauchten Lösungen veranschaulicht. Die Lösungen für die beiden anderen Elektrolyten waren von ähnlicher Zusammensetzung.

Tabelle 2.

In 1 Liter Elektrolyt waren enthalten:

I. 47.0 g Pb,	12.3 g freie $\text{HBF}_4$
II. 47.0 g Pb,	24.7 g „ $\text{HBF}_4$
III. 47.0 g Pb,	49.3 g „ $\text{HBF}_4$
IV. 47.0 g Pb,	74.0 g „ $\text{HBF}_4$
V. 47.0 g Pb,	98.7 g „ $\text{HBF}_4$
VI. 47.0 g Pb,	123.0 g „ $\text{HBF}_4$
VII. 47.0 g Pb,	148.0 g „ $\text{HBF}_4$
VIII. 47.0 g Pb,	197.0 g „ $\text{HBF}_4$

Wir konnten allgemein feststellen, daß zuviel freie Säure bei höheren Stromdichten zur leichten Wasserstoffabscheidung und damit zur Schwammbildung beim Bleiniederschlag führt, zu wenig freie Säure dagegen die Kristallisation des abgeschiedenen Bleis begünstigt. Bei den wägbaren Bleiabscheidungen zeigte es sich, daß für die Genauigkeit der Abscheidung der Säurezusatz selbst bei hohen Stromdichten ohne Einfluß ist. Die günstigsten Lösungen waren die, die etwa gleiche Gewichtsmengen Blei und freie Säure enthielten.

Nachdem so der Einfluß der freien Säure auf die Bleiabscheidung ermittelt war, untersuchten wir den Einfluß der Konzentration. Wir stellten uns hierzu Lösungen her, die ein gleichbleibendes Verhältnis von Bleigehalt zum Gehalt an freier Säure aufwiesen. Zur Erläuterung mögen wieder die in Tabelle 3 zusammengestellten Lösungen für den borfluorwasserstoffsäuren Elektrolyten dienen. Die für die anderen Elektrolyten gebrauchten Lösungen waren von entsprechender Zusammensetzung.

Tabelle 3.

In 1 l waren enthalten:

A.	47.00 g Pb,	49.33 g freie $\text{HBF}_4$
B.	23.50 g Pb,	24.67 g „ $\text{HBF}_4$
C.	11.75 g Pb,	12.33 g „ $\text{HBF}_4$
D.	5.875 g Pb,	6.17 g „ $\text{HBF}_4$

Es zeigte sich, daß, um auch noch bei höheren Stromdichten gut wägbare Bleiabscheidungen zu erhalten, die Konzentration annähernd proportional der Stromstärke gewählt werden muß. Einen Einfluß der verschiedenen Konzentrationen, soweit die für jede bestimmte höchste Stromstärke nicht überschritten wurde, auf die Genauigkeit der Bleiabscheidung konnten wir nicht feststellen.

Wir hatten somit festgestellt, daß für diejenigen Elektrolyte, die dem Bleicoulombmeter den weitesten Wirkungskreis sicherten, einmal die Bleikonzentration möglichst hoch zu nehmen sei, andererseits aber mußten Blei und freie Säure zu ungefähr gleichen Gewichtsteilen vorhanden sein. Wir konnten daher nun an die Bereitung der günstigsten Elektrolyte gehen.

1. Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsäurem Blei. Der günstigste Elektrolyt enthielt 150 g Blei und ungefähr ebensoviel Gramm freie Borfluorwasserstoffsäure im Liter.

2. Bleicoulombmeter mit kieselfluorwasserstoffsäurem Blei. Der günstigste Elektrolyt enthielt ebenfalls 150 g Blei und etwa ebensoviel Gramm freie Kieselfluorwasserstoffsäure im Liter.

3. Bleicoulombmeter mit p-phenolsulfosaurem Blei. Der günstigste Elektrolyt enthielt 75 g Blei und etwa ebensoviel Gramm freie p-Phenolsulfosäure im Liter.

Bevor wir uns nun zur Besprechung der mit den eben erwähnten Lösungen erhaltenen Resultate wenden, wollen wir noch kurz erwähnen, daß wir auch den Einfluß der Temperatur auf die Bleiabscheidung untersucht haben. Wir stellten dabei für die drei gebrauchten Elektrolyte fest, daß eine Temperaturerniedrigung ungünstig auf die Bleiabscheidung einwirkt und leicht zur Wasserstoffentwicklung und damit zur Schwammbildung beim Bleiniederschlag führt. Eine mäßige Temperaturerhöhung läßt bei der Elektrolyse das Blei besonders dicht und für die Wägung günstig ausfallen. Die Untersuchungen wurden angestellt bei  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30-40^\circ$ .

##### 5. Das Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsäurem Blei.

Mit dem genannten günstigsten Elektrolyten wurden nun Versuche zur Ermittlung seines Genauigkeitsbereiches gemacht. Die Resultate zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 4 A.

Kath. Abst. 1.5 cm. Temp. 15°. Der Bleigehalt betrug 150 g, der Gehalt an freier Säure 150 g im Liter.

$D =$ Amp./qdem	Cu	Pb	Cu berechn. aus Pb	$\Delta$ in mg	$\Delta$ in ‰
0.14	0.1200	0.3905	0.1200	0.0	0.0
0.7	0.11355	0.3698	0.1136	+0.05	+0.04
1.4	0.1578	0.5131	0.1578	0.0	0.0
2.1	0.1535	0.4997	0.1536	+0.1	+0.07
2.8	0.2290	0.7449	0.2290	0.0	0.0
4.1	0.1753	0.5705	0.17535	-0.05	+0.04
5.5	0.2374	0.7729	0.2376	+0.2	+0.09
10.4	0.2998	0.9755	0.2999	+0.1	+0.03
14.0	0.2468	0.8032	0.2469	+0.1	+0.03

Die Kathode des Kupfercoulombmeters wurde bei diesen wie bei allen späteren Versuchen stets so verkleinert oder vergrößert, daß es innerhalb seines Genauigkeitsbereiches blieb. Dagegen blieben die Kathoden der Bleicoulombmeter stets gleich groß.

Wir können wohl sagen, daß das Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsäurem Blei eine ziemlich weitgehende Genauigkeit besitzt. Die Grenzen umfassen Stromdichten von 0.14—14.00 Amp. pro Quadratdezimeter, während das Kupfercoulombmeter nur einen Bereich von 0.5—3.0 Amp. pro Quadratdezimeter besitzt. Das Bleicoulombmeter ist daher dem Cu-Coulombmeter nicht nur infolge des hohen Äquivalentgewichtes des Bleis überlegen, sondern umfaßt auch einen viel weiteren Wirkungskreis und ist daher anwendungsfähiger, namentlich auch für Ströme minderer Stärke, bei denen das Kupfercoulombmeter versagt.

Über die Kristallisation des Bleis in dem eben gebrauchten Elektrolyten gibt uns folgende Tabelle Aufschluß, die im Zusammenhang mit den obigen Versuchen aufgestellt wurde.

Wir sehen also, daß wir trotz der hohen Bleikonzentration die Kristallisation bis zu einer schon verhältnismäßig hohen Stromdichte verhindert haben. Namentlich ist die prächtige metallische Abscheidung des Bleis bei den Stromdichten über 1.4 Amp./qdem zu erwähnen.

Es sei andererseits bemerkt, daß wir bei 40° bei einer Stromstärke von 17 Amp./qdem noch eine gut wägbare Abscheidung erhalten haben.

Tabelle 4 B.

$D =$ Amp./qdcem	Bemerkungen
0.14	Ohne Kristalle
0.7	Die Farbe des abgeschiedenen Metalles ist weiss
1.4	Ohne Kristalle, das abgeschiedene Metall zeigt bei dieser und den höheren Stromstärken einen schön metallischen Glanz, der dem des elektrolytischen Kupfers gleichkommt
4.1	Es zeigen sich Kristallspuren (sehr gering)
10.4	Die Kristalle sind gröfser und leicht abreibbar
14.0	Grofse Kristalle, die namentlich nach dem Trocknen leicht abfallen

#### 6. Das Bleicoulombmeter mit kieselfluorwasserstoffsauerm Blei.

Es wurde hier der beschriebene Elektrolyt auf seinen Anwendungskreis untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5 A.

Kath. Abst. 1.5 cm, Temp. 15°. Der Bleigehalt betrug 150 g, der Gehalt an freier Säure 150 g im Liter.

$D =$ Amp./qdcem	Cu	Pb	Cu berechn. aus Pb	$\Delta$ in mg	$\Delta$ in %
0.14	0.1684	0.5479	0.1684	0.0	0.0
0.7	0.27475	0.8943	0.2749	+0.15	+0.05
1.4	0.2821	0.9183	0.2823	+0.2	+0.07
2.1	0.4484	1.4590	0.4485	+0.1	+0.04
4.1	0.3023	0.9844	0.3026	+0.3	+0.099
8.2	0.2574	0.8380	0.2576	+0.2	+0.08
11.0	0.23455	0.7639	0.2348	+0.25	+0.1

Wir können daher wohl sagen, dafs auch das Bleicoulombmeter in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung eine ziemlich weitgehende Genauigkeit besitzt. Der Anwendungsbereich wurde für Stromdichten von 0.14—11.0 Amp./qdcem ermittelt.

Über die Kristallbildung beim abgeschiedenen Blei in dem günstigsten Elektrolyten gibt folgende Tabelle Aufschlufs.

Die Kristallisation ist also auch hier bis zu einer verhältnismäfsig hohen Stromdichte verhindert. Sie macht sich dann aber störender bemerkbar als bei dem Borflufssäure-Elektrolyt. Bleisuperoxydabscheidung, die wir einmal bei der Elektrolyse eines sehr konzentrierten, aber wenig freie Säure enthaltenden Elektrolyten er-

Tabelle 5 B.

$D =$ Amp./qcdm	Bemerkungen
0.14	Keine Kristalle
0.7	Ohne Kristalle, schön weiß
1.4	Ohne Kristalle, schön weiß
2.1	Schön weiß, Spuren von festhaftenden Kristallen
4.1	Schön weiß, nur wenige Kristalle
8.2	Blei grau werdend, Kristalle eben abzeibbar
11.0	Blei fast völlig grau, viele Kristalle

hielten, findet übrigens bei dem günstigsten Elektrolyten bei keiner Stromdichte mehr statt.

Dafs das Bleicoulombmeter in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung bei gleicher Blei- und Säurekonzentration im günstigsten Elektrolyten nicht bei ganz so hohen Stromdichten noch zu gebrauchen ist wie das Bleicoulombmeter in borflußssaurer Lösung, hat seinen Grund darin, dafs die bei der Elektrolyse gebildeten Bleikristalle hier leichter abfallen als dort. Überhaupt möchten wir das Bleicoulombmeter in borflußssaurer Lösung vor dem in diesem Abschnitt behandelten vorziehen, da es genauere Resultate zu liefern scheint, wie ein Vergleich der Tabellen 4 A und 5 A für die günstigsten Elektrolyte zeigt.

Bei erhöhter Temperatur, d. h. bei 40°, erhielten wir noch bei 14 Amp./qcdm ein gut wägbares Resultat.

#### 7. Das Bleicoulombmeter mit p-phenolsulfosaurem Blei.<sup>1</sup>

Für den in Abschnitt 4 bezeichneten Elektrolyten ergaben sich folgende Resultate.

Tabelle 6 A.

Kath. Abstand 1.5 cm, Temp. 15°. Der Bleigehalt der Lösung war 75 g, der Gehalt an freier Säure 75 g im Liter.

$D =$ Amp./qcdm	Cu	Pb	Cu berechn. aus Pb	$\Delta$ in mg	$\Delta$ in ‰
0.14	0.1363	0.4433	0.1363	0.0	0.00
0.7	0.1542	0.5020	0.15425	+0.05	+0.03
1.4	0.3099	1.0083	0.3099	0.0	0.00
2.1	0.2888	0.9388	0.2887	-0.1	-0.03
2.8	0.3099	1.0082	0.3099	0.0	0.00
3.5	0.3100	1.0091	0.31015	+0.15	+0.05
4.9	0.2611	0.8493	0.2611	0.0	0.00

Das Coulombmeter gibt, wie ersichtlich, recht gute Resultate und scheint an Genauigkeit dem Bleicoulombmeter aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung vorzuziehen zu sein. Leider läßt sich der Wirkungskreis des eben beschriebenen Coulombmeters nicht so weit ausdehnen, wie der des Coulombmeters mit Borfluorwasserstoffsäure, da nicht so viel Blei wie beim letzteren in Lösung gebracht werden kann, denn das Bleisalz der p-Phenolsulfosäure ist viel schwerer löslich als das der Bor- und der Kieselfluorwasserstoffsäure. Zur Kristallbildung bei den eben angeführten Versuchen ist noch folgendes zu bemerken.

Tabelle 6 B.

$D =$ Amp./qdem	Bemerkungen
0.14	Blei schön weiß, ohne Kristalle
0.7	Blei schön weiß, ohne Kristalle
1.4	Blei schön weiß, ohne Kristalle
2.1	Blei schön weiß, an den Rändern kleine Kristalle
2.8	Etwas dunkler werdend, kleine Kristalle
3.5	Es zeigt sich schon graues Blei. Kristalle
4.9	Das graue Blei hat sich vermehrt. Kristalle

Die Kristallbildung ist also auch hier bis zu einem hohen Grade durch den richtigen Säurezusatz zurückgedrängt. Mit dem Bleicoulombmeter in p-phenolsulfosaurem Lösung können demnach Stromstärken von 0.14—4.9 Amp./qdem genau gemessen werden.

Bei 40° wurde noch für eine Stromstärke von 7.0 Amp./qdem eine gut wägbare Abscheidung erhalten.

#### 8. Das Verhalten des Bleicoulombmeters beim Kolloidzusatz.<sup>1</sup>

Es ist bekannt, daß die Neigung gewisser Metalle, sich bei der Elektrolyse kristallisiert abzuscheiden, durch Zusatz von Kolloiden zu den Elektrolyten verringert wird. Da nun bei der Abscheidung des Bleis in den von uns gebrauchten Lösungen besonders bei höheren Stromdichten Kristallbildung eintritt, so versuchten wir, dies durch einen Zusatz von bestimmten Kolloiden zu den Elektrolyten zu verhindern und so das Bleicoulombmeter weiter zu vervollkommen.

Wir stellten zuerst Versuche mit Gelatine als Zusatz an und

<sup>1</sup> SENN l. c. — MARDUS l. c. — BETTS l. c.

gebrauchten immer Lösungen aller drei bisher verwendeter Elektrolyte, die die gleiche Menge freier Säure und Blei enthielten. Es zeigte sich, daß bei einem starken Zusatz von Gelatine, etwa 3 g pro Liter, weiße Niederschläge von basischen Bleisalzen in der Lösung entstanden. Elektrolyte mit größerem Bleigehalt neigten stärker zur Bildung dieser basischen Salze, viel freie Säure schien deren Entstehung bis zu einem gewissen Grade zu verhindern.

Wir versetzten nun drei Elektrolyte der Abschnitte 5, 6 und 7 mit je 0.1 g Gelatine pro Liter; die Resultate eines Versuches mit diesen Lösungen sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 7.

Kath. Fläche 72 qcm, Kath. Abst. 1.5 cm, Temp. 15°. Gebraucht wurden ein Elektrolyt mit 48 g Blei und 48 g freie Borflußsäure ( $Pb_b$ ), ein Elektrolyt mit 48 g Blei und 48 g freie Kieselfluorwasserstoffsäure ( $Pb_k$ ) und ein Elektrolyt mit 48 g Blei und 48 g freie p-Phenolsulfosäure ( $Pb_p$ ) im Liter. Gelatine Zusatz 0.1 g pro Liter Lösung.

$i$	$D =$ Amp./qdem	Cu	$Pb_b$	$Pb_k$	$Pb_p$	Cu ber. aus d. Durchschnitt $Pb_b, Pb_k, Pb_p$	$\Delta$ in mg	$\Delta$ in ‰
1.0	1.4	0.2408	0.7833	0.7837	0.7335	0.24075	−0.05	−0.02

Einen merkbaren Einfluß auf die Genauigkeit der Abscheidung übte also ein derartiger Kolloidzusatz noch nicht aus. Auf die Kristallbildung hatte er aber schon Einfluß, denn während sonst bei der gleichen Stromstärke alle gebrauchten Elektrolyte  $Pb_b$ ,  $Pb_k$ ,  $Pb_p$  Kristallbildung zeigten, verhinderte jetzt die zugesetzte Gelatine bei  $Pb_b$  und  $Pb_p$  völlig, bei  $Pb_k$  nur erst wenig die Kristallisation. Der kieselfluorwasserstoffsäure Elektrolyt gebraucht also am meisten Kolloidzusatz zur Verhinderung der Kristallbildung.

Zur Frage, ob der Kolloidzusatz mit in die Bleiabscheidung geht, müssen wir sagen, daß dies wirklich geschieht, und zwar haben wir folgende Beobachtung bei allen Versuchen mit Kolloiden gemacht. Lösten wir sonst die Bleiniederschläge von den Platinblechen in kalter verdünnter Salpetersäure, so verschwand nach einiger Zeit alles Blei, und das Platin war wieder rein und silberweiß. Lösten wir aber Bleiniederschläge, die aus Lösungen mit Kolloidzusatz erhalten waren, auf ebensolche Weise, so blieb auf dem Platinblech ein durchscheinender, äußerst feiner Überzug. Beim Reiben liefs sich dieser schwer oder gar nicht entfernen. Beim Glühen des Platinblechs in der Flamme eines Teclubrenners

verschwand er. Wir haben diesen Überzug wohl als organische Substanz zu betrachten, die vom Blei eingeschlossen und nach dem Lösen des Bleis in Salpetersäure auf dem Platinblech zurückgeblieben war.

Es wurde nun noch ein Versuch mit 1 g Gelatine Zusatz pro Liter gemacht.

Die Resultate zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 8.

Kath. Fläche 72 qcm, Kath. Abst. 1.5 cm, Temp. 15°. Die Elektrolyte haben dieselbe Zusammensetzung, wie die in Tabelle 7 gebrauchten. Der Zusatz an Gelatine beträgt jetzt 1 g pro Liter.

<i>i</i>	$D =$ Amp./qdem	Cu	Pb <sub>b</sub>	Pb <sub>k</sub>	Pb <sub>p</sub>	Cu ber. aus d. Durchschnitt Pb <sub>b</sub> , Pb <sub>k</sub> , Pb <sub>p</sub>	$\Delta$ in mg	$\Delta$ in ‰
1.0	1.4	0.2663	0.8657	0.8661	0.8658	0.2662	−0.1	−0.04

Auch hier wird die Genauigkeit der Abscheidung nicht bemerkbar beeinflusst. Die Kristallisation ist aber völlig zurückgedrängt, auch bei Pb<sub>k</sub>.

Außer Gelatine wurde noch Agar-Agar als Kolloidzusatz verwendet. Auch bei geringen Mengen Agar-Agar entstand in den Lösungen, die leicht schäumten und sich sehr schlecht filtrieren ließen, eine flockige Ausscheidung; bei großen Mengen erstarrten die Elektrolyte gelatinös.

Die Resultate waren die gleichen wie beim Gelatinezusatz. Auf die Genauigkeit der Abscheidung übte selbst ein großer Agar-Agarzusatz keinen Einfluß aus.

## 9. Anhang.

Zum Schlusse der vorliegenden Untersuchungen über das Bleicoulombmeter sei noch auf folgende Versuche hingewiesen.

Die für die Bleiniederschläge gebrauchten Platinbleche wurden stets nach jedem Versuch auf das Sorgfältigste gereinigt. Es wäre nun immerhin von einigem Vorteil für die praktische Verwendbarkeit des Bleicoulombmeters gewesen, wenn die Bleche mit den Bleiniederschlägen, ohne sie zu reinigen, von neuem zu weiteren Versuchen hätten gebraucht werden können.

Es wurden daher zwei Platinbleche verbleit, nach der bisher gebrauchten Trockenmethode sorgfältig getrocknet und gewogen.

Die so vorbereiteten Elektroden wurden nun zu einem zweiten Versuche benutzt, der durch ein Kupfercoulombmeter kontrolliert wurde.

Die Resultate dieses Versuches zeigt uns folgende Tabelle.

Tabelle 9.

Kath. Fläche 72 qcm, Kath. Abst. 1.5 cm, Temp. 15°. Die Elektrolyte (Pb<sub>I</sub> u. Pb<sub>II</sub>) enthielten 48 g Blei und 96 g freie Borflußsäure im Liter. Die Bleche Pb<sub>I</sub> und Pb<sub>II</sub> waren verbleit.

<i>i</i>	$D =$ Amp./qdem	Cu	Pb <sub>I</sub>	Pb <sub>II</sub>	Cu ber. aus dem Durchschnitt Pb <sub>I</sub> — Pb <sub>II</sub>	$\Delta$ in mg	$\Delta$ in ‰
0.4	0.55	0.2265	0.7359	0.7358	0.2263	-0.2	-0.1

Es ist ersichtlich, daß die aus dem gefundenen Blei berechnete Cu-Menge um ca. 0.1‰ geringer als die theoretisch verlangte ist. Der Verlust erklärt sich durch eine oberflächliche Oxydschicht des ersten Bleiniederschlages, die beim Eintauchen in den Elektrolyten von der vorhandenen freien Säure gelöst wurde. Die Oxydation kann allerdings, wie das Resultat beweist, nur sehr gering gewesen sein, ein Erfolg, der auf die Zweckmäßigkeit der Trockenmethode zurückzuführen ist.

Der obige Versuch wurde wiederholt, doch wurde jetzt auch noch (unter Pb<sub>III</sub>) Blei zum Vergleich auf ein unverbleites Platinblech niedergeschlagen. Gebraucht wurden jetzt die günstigsten Lösungen aller drei bisher benutzten Säuren.

Tabelle 10.

Kath. Fläche 72 qcm, Kath. Abst. 1.5 cm, Temp. 15°. Gebraucht wurden die günstigsten Lösungen (siehe dieselben) aller drei bisher benutzter Säuren. Pb<sub>b</sub> und Pb<sub>k</sub> waren verbleit, Pb<sub>p</sub> ist auf einem sorgfältig gereinigten, nicht verbleiten Platinblech niedergeschlagen.

<i>i</i>	$D =$ Amp./qdem	Cu	Pb <sub>b</sub>	Pb <sub>k</sub>	Pb <sub>p</sub>	Cu berechn. aus Pb <sub>b</sub> , Pb <sub>k</sub>	Cu berechn. aus Pb <sub>p</sub>	$\Delta_1$ in mg	$\Delta_2$ in mg	$\Delta_1$ in ‰	$\Delta_2$ in ‰
0.5	0.7	0.2582	0.8391	0.8394	0.8397	0.2580	0.2582	-0.2	0.0	-0.1	0.0

Auch hier ergibt sich für den Bleiniederschlag auf Blei wieder ein geringer Gewichtsverlust, während der Bleiniederschlag auf dem gereinigten Blech auf Kupfer umgerechnet mit dem gefundenen Kupferwert übereinstimmt.

Wenn nun auch, wie die Versuche zeigen, sich Blei auf Blei ohne große Fehler zur Wägung bringen läßt, so zeigen sie doch auch andererseits, daß bei dieser Arbeitsmethode Gewichtsverluste eintreten. Es ist daher ratsam, mindestens für genaue Messungen, die Platinbleche vor jedem Versuch immer wieder sorgfältig zu reinigen.

#### 10. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, in dichter Form auf Platin elektrolytisch niedergeschlagenes Blei ohne vorherige Oxydation zu trocknen und zur Wägung zu bringen.

2. Es wird ein Titrierverfahren zur Bleibestimmung bei Abwesenheit von oxydierend oder reduzierend wirkenden Säuren beschrieben.

3. Es wurde für den borfluorwasserstoffsäuren, den kieselfluorwasserstoffsäuren und den p-phenolsulfosauren Elektrolyt die Abhängigkeit der Bleiabscheidung von dem Gehalt an freier Säure ermittelt. Zuviel freie Säure führt bei höheren Stromdichten leicht zur Wasserstoffabscheidung und damit zur Schwammbildung, zu wenig freie Säure begünstigt die Kristallisation des abgeschiedenen Bleis.

4. Es wurde für die drei genannten Elektrolyte die Abhängigkeit der Bleiabscheidung von der Konzentration festgestellt. Um bei höheren Stromdichten noch gut wägbare Bleiabscheidungen zu erhalten, muß die Bleikonzentration annähernd proportional mit der Stromstärke erhöht werden.

5. Eine Temperaturerniedrigung wirkt ungünstig auf die Bleiabscheidung ein und zwar führt sie leicht zur Wasserstoffentwicklung und damit zur Schwammbildung. Eine mäßige Temperaturerhöhung läßt bei der Elektrolyse das Blei besonders dicht und für die Wägung günstig ausfallen.

6. Der günstigste Elektrolyt für das Bleicoulombmeter in borfluorwasserstoffsaurer Lösung enthielt im Liter ca. 150 g Blei und ungefähr ebensoviel Gramm freie Borfluorwasserstoffsäure.

Das Bleicoulombmeter arbeitete mit diesem Elektrolyten genau für Stromdichten von 0.14—14.0 Amp./qdc.

7. Der günstigste Elektrolyt für das Bleicoulombmeter in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung enthielt im Liter ebenfalls ca. 150 g Blei und ungefähr ebensoviel Gramm freie Kieselfluorwasserstoffsäure.

Der Anwendungsbereich des Bleicoulombmeters mit diesem Elektrolyten liegt zwischen Stromdichten von 0.14—11.0 Amp. pro qdcm.

8. Der günstigste Elektrolyt für das Bleicoulombmeter in p-phenolsulfosaurer Lösung enthielt im Liter etwa 85 g Blei und ungefähr ebensoviel Gramm freie p-Phenolsulfosäure.

Das Bleicoulombmeter arbeitete bei diesem Elektrolyten genau bei Stromdichten von 0.14—4.9 Amp./qdcm.

9. Es wurde festgestellt, daß ein Kolloidzusatz von 0.1—1 g pro Liter zu den Elektrolyten der von uns untersuchten Bleicoulombmeter die Genauigkeit der Abscheidung nicht beeinflusst.

Ein Kolloidzusatz von 1 g pro Liter verhindert die Kristallisation des Bleiniederschlages vollständig. Als Kolloide wurden Gelatine und Agar-Agar verwendet.

10. Das beste Bleicoulombmeter ist demnach das mit borflus-saurem Blei. Da es von 0.14—14 Amp./qdcm benutzbar ist und außerdem das hohe Äquivalentgewicht des Bleis als Vorteil bringt, so darf es wohl als dem Kupfercoulombmeter überlegen bezeichnet werden.

*Berlin, im Februar 1909.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1910.

## Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid.

Von

HARIDAS SAHA und KUMUD NATH CHOUDHURI.<sup>1</sup>

Der schwarze Körper, den man bei der Einwirkung von Ammoniaklösung auf Merkurochlorid erhält, wurde ursprünglich als Dimerkuro-ammoniumchlorid von der Formel  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$  betrachtet. Seine Zusammensetzung wurde näher von C. BARFOED untersucht, nach dessen Versuchen es wahrscheinlich eine Mischung von Quecksilber und unschmelzbarem weissen Präzipitat von der Zusammensetzung  $\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgCl}$  ist. Er fand, daß der Körper nahezu die Hälfte des in ihm enthaltenen Quecksilbers verliert, wenn man ihn an der Luft liegen läßt und stellt ferner fest, daß der weisse oder helle Rückstand, der zurückbleibt nachdem das Quecksilber verdampft, unschmelzbarer weisser Präzipitat ist. (Abstracts, Journal of the Chemical Society, 1889, J. Pr. Chemistry (2) 39, 201—229.) Aber er scheint diesen Rückstand nicht analysiert zu haben und die Beschreibung seiner Versuche zeigt, daß es nicht reiner unschmelzbarer weisser Präzipitat war. Die folgenden Versuche geben einen direkten Beweis, daß der schwarze Körper eine Mischung von Quecksilber und unschmelzbarem weissem Präzipitat ist.

Im Laufe unserer Untersuchungen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß, wenn man Merkurochlorid mit konzentriertem Ammoniak vom spez. Gew. 0.895 schüttelt, den „schwarzen Präzipitat“ abfiltriert und das ammoniakalische Filtrat mit Wasser verdünnt, ein feiner weisser Niederschlag sich bildet, welcher in Berührung mit Wasser gelb wird. Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag von  $\text{HgS}$  in dieser ammoniakalischen Lösung. Diese Tatsachen führten uns zu der Vermutung, daß das ammoniakalische Filtrat noch etwas gebundenes Quecksilber enthält. Es war von Interesse, die Natur dieses Körpers näher zu untersuchen. Wir bestimmten den Gehalt an Quecksilber in dem ammoniakalischen Filtrat. Beim ersten Versuch fanden wir, daß 12.08% des in der ursprünglichen Substanz (Merkurochlorid) enthaltenen Quecksilbers

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von FRANZ KOHN-Berlin.

im ammoniakalischen Auszug vorhanden waren. Bei unserem zweiten Versuch wurde der „schwarze Präzipitat“ wiederholt mit konzentriertem Ammoniak behandelt; der Gehalt an Quecksilber, der in den ammoniakalischen Auszug gegangen war, betrug 34.06% des im ursprünglichen Merkurochlorid enthaltenen Quecksilbers. Diese Tatsachen führten uns zu der Ansicht, daß von den zwei im „schwarzen Präzipitat“ vorhandenen Komponenten, Quecksilber und unschmelzbarer weißer Präzipitat, der letztere es ist, der von konzentriertem Ammoniak gelöst wird. Wir stellten daher nach den in WATTS Dictionary of Chemistry gegebenen Vorschriften unschmelzbaren weißen Präzipitat her und fanden, daß er, wenn frisch hergestellt, in konzentriertem Ammoniak mäßig löslich ist, doch nimmt beim Stehen die Löslichkeit ab. Aber dies ist kein hinreichender Beweis für die Anwesenheit von unschmelzbarem weißen Präzipitat im ammoniakalischen Auszug des „schwarzen Präzipitats“. Um weitere Bestätigung unserer Versuche zu erhalten, ließen wir den ammoniakalischen Auszug über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum verdampfen; wenn das Ammoniak zum Teil entwichen war, begann sich ein weißer kristallinischer Körper auszuschcheiden, dessen Menge mit dem Entweichen von Ammoniak, welches in diesem Fall dank der sich unterstützenden Wirkungen der konzentrierten Schwefelsäure und des Vakuums sehr schnell vor sich ging, sich vermehrte. Die Kristalle erwiesen sich bei mikroskopischer Prüfung als Aggregate (Rosetten) von kleinen Prismen. Die Mutterlauge wurde abgegossen, die Kristalle rasch mit wenig Wasser gewaschen und zuerst im Exsikkator, dann bei 100° im Dampftrockenschrank getrocknet. Werden die Kristalle im Probierrohr erhitzt, so schmelzen sie nicht, sondern zersetzen sich unter Abgabe von Ammoniak, während sich an den kälteren Teilen des Rohrs ein weißes Sublimat von Merkurochlorid absetzt. Der Körper wurde in Berührung mit Wasser etwas gelb und dieser Wechsel wurde noch deutlicher beim Erhitzen mit Wasser. Heiße Kalilauge und Soda verwandelten ihn in einen gelben Körper. Er zeigte in der Tat alle Eigenschaften des unschmelzbaren weißen Präzipitats. Es wurde eine vollständige quantitative Bestimmung durchgeführt. Der Stickstoff wurde nach der Methode von DUMAS bestimmt. Das Quecksilber wurde als HgS in chlorwasserstoffsaurer Lösung bestimmt. Das Chlor wurde durch Erhitzen einer abgewogenen Menge der Substanz mit Kalk, der aus reinem gefällten Calciumkarbonat hergestellt war, in einer Verbrennungsröhre bestimmt, die an einem Ende geschlossen war,

während das andere Ende, das durch einen Kork mit einer Vorlage verbunden war, in Wasser tauchte. Das nahe der Mündung des Rohres sich ansammelnde Quecksilber wurde entfernt, der Inhalt sorgfältig in ein Becherglas gebracht, mit verdünnter Salpetersäure gelöst; das an Calcium gebundene Chlor wurde als AgCl gefällt und als solches gewogen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Berechnet:		Gefunden:	
		Versuch 1	Versuch 2
Hg	79.52 %	78.69 %	78.63 %
Cl	14.11	15.06	14.96
N	5.56	5.54	5.66
H	0.79	—	—

(1)	Versuch I	0.682 g	der Substanz	gaben	0.6226 g	HgS.
	„ II	0.729 g	„ „	„	0.665 g	HgS.
(2)	„ I	0.5662 g	„ „	„	0.3448 g	AgCl.
	„ II	0.7482 g	„ „	„	0.4526 g	AgCl.
(3)	„ I	1.3412 g	„ „	„	69.1 ccm	trockenen N bei
						28° C und 746 mm.
	„ II	0.263 g	„ „	„	14 ccm	trockenen N bei
						29° C und 742 mm.

Ein direkter Beweis für die Identität des von uns hergestellten Körpers mit unschmelzbarem weissen Präzipitat wurde erreicht, indem es uns gelang, aus einer Lösung von unschmelzbarem weissen Präzipitat in konzentriertem Ammoniak und unter gleichen Bedingungen ganz ähnliche Kristalle zu erhalten.

Die Gegenwart von freiem Quecksilber im „schwarzen Präzipitat“ ist bereits dadurch erwiesen worden, dafs es mit Gold ein Amalgam bildet. Ein weiterer Beweis ist durch die Tatsache gegeben, dafs verdünnte Chlorwasserstoffsäure den unschmelzbaren weissen Präzipitat unter Zurücklassung von Quecksilber löst; beim Erwärmen des Gemisches verdichtet sich das Quecksilber zu Tröpfchen.

#### Zusammenfassung.

Aus den vorstehenden Versuchen geht klar hervor, dafs der „schwarze Präzipitat“ ein Gemisch von Quecksilber und unschmelzbarem weissen Präzipitat ist; unschmelzbarer weifser Präzipitat ist, wenn frisch dargestellt, löslich in konzentriertem Ammoniak und wenn diese Lösung einem langsamen Verdampfungsprozefs über

konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum unterworfen wird, kristallisiert er aus. Folglich kann die Zusammensetzung des „schwarzen Präzipitats“ nicht, wie C. BARFOED behauptet, durch die Formel  $\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgCl}$  ausgedrückt werden, denn ein Teil des unschmelzbaren weissen Präzipitats geht in Lösung, und zwar hängt die Menge von der Quantität und Konzentration des angewandten Ammoniaks ab.

Es scheint, dafs bei dieser Untersuchung unschmelzbarer weisser Präzipitat zum ersten Mal in kristallisierter Form erhalten worden ist.

*Dacca, Ost-Bengal u. Assam (Indien), Chem. Laboratory, Dacca College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1910.

## Die Anwendung von Silber bei der Bestimmung von Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur.

Von

CLAUDE C. PERKINS.<sup>1</sup>

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium wurde eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung von freiem Jod mit Hilfe von besonders hergestelltem elektrolytischem Silber<sup>2</sup> und die Anwendbarkeit derselben Methode zur Bestimmung von gebundenem Jod und anderen Halogenen, sowie zur Bestimmung solcher Oxydationsmittel,<sup>3</sup> welche aus Jodkalium das Jod quantitativ in Freiheit setzen, beschrieben. Der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war die Anwendbarkeit derselben Methode für die Bestimmung einiger seltener Elemente und das Studium der Reaktion ihrer Oxyde auf Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Silber.

Um die Einwirkung eines löslichen Molybdats auf gebundenes Jod bei Gegenwart von Silber zu studieren, wurde durch Lösen einer abgewogenen Menge von Ammoniummolybdat eine dem Gehalt nach bestimmte Lösung hergestellt. Der Prozentgehalt an Molybdäntrioxyd im verwendeten Ammoniummolybdat wurde durch Schmelzen mit einer gewogenen Menge von Natriumwolframat, dessen Wolframsäuregehalt bestimmt worden, um sich von der Abwesenheit von Kohlendioxyd zu überzeugen, bestimmt. Das Ammoniak wurde fortgejagt und der Gehalt an Molybdäntrioxyd durch die Gewichtszunahme des Natriumwolframats ermittelt.<sup>4</sup> Bestimmte Mengen dieser Lösung wurden zu einem Überschufs von Kaliumjodid gegeben, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit dem elektrolytisch hergestellten Silber in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Aus der Gewichtszunahme des Silbers wurde der Gehalt an Molybdäntrioxyd berechnet, indem angenommen wurde, dafs ein Molekül des Molybdäntrioxyds ein Atom Jod in Freiheit setzt. Die Resultate

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von FRANZ KOHN-Berlin.

<sup>2</sup> *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 28 (1909), 33.

<sup>3</sup> *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 29 (1910), 338.

<sup>4</sup> GOOCH u. NORTON, *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 6 (1896), 168.

sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Diese Resultate weisen darauf hin, daß die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich geht:

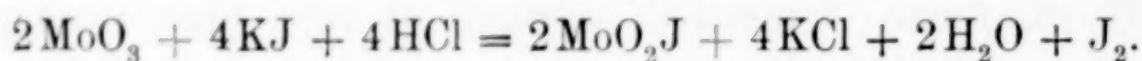


Tabelle 1.

Angew. Ag g	Angew. MoO <sub>3</sub> g	Gef. J <sub>2</sub> g	Ber. MoO <sub>3</sub> g	Versuchs- fehler, g
2.0002	0.2127	0.1869	0.2120	-0.0007
2.0006	0.2127	0.1874	0.2126	-0.0001
2.0012	0.2127	0.1870	0.2121	-0.0006
2.0048	0.2127	0.1876	0.2128	+0.0001
2.0000	0.2540	0.2242	0.2543	+0.0003
2.0004	0.2909	0.2571	0.2916	+0.0007

Um die Einwirkung eines löslichen Vanadats auf Kaliumjodid zu studieren, wurde in ganz analoger Weise wie beim Molybdän vorgegangen. Das Ammoniumvanadat wurde, um den Gehalt an Vanadinpentoxyd festzustellen, mit Natriumwolframat geschmolzen. Eine bekannte Menge des Vanadats wurde mit Kaliumjodid, Chlorwasserstoffsäure und dem Silber geschüttelt und die Resultate unter Zugrundelegung der Annahme, daß ein Molekül des Vanadinpentoxyds zwei Atome Jod in Freiheit setzt, berechnet. Die Resultate der Tabelle 2 würden darauf hinweisen, daß die Reaktion sich gemäß der folgenden Gleichung vollzieht:

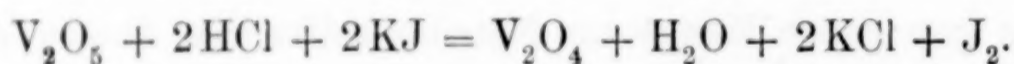
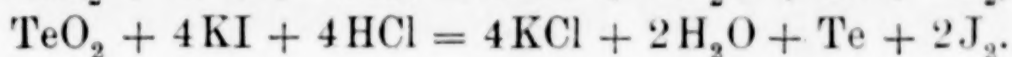
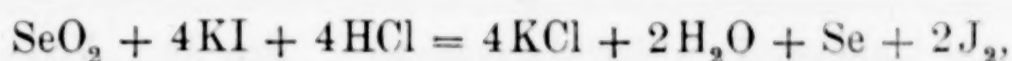


Tabelle 2.

Angew. Ag g	Angew. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Gef. g	Ber. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Versuchs- fehler, g
2.0012	0.1946	0.2699	0.1939	-0.0007
2.0012	0.2051	0.2856	0.2051	±0 0000
2.0024	0.1964	0.2746	0.1972	+0.0008
2.0024	0.2362	0.3295	0.2367	+0 0005
2.0062	0.2953	0.4106	0.2949	-0.0004
2.0062	0.2681	0.3729	0.2679	-0.0002
2.0527	0.5770	0.8038	0.5774	+0.0004
2.0006	0.2035	0.2829	0.2032	-0.0003

Bei Selen und Tellur wurde gefunden, daß die Reduktion bis zur Bildung der freien Elemente geht, so daß in dem Gewicht des

Rückstandes von Silber und Jodsilber das des angewandten Selen oder Tellur mit eingeschlossen ist. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Reaktionen zwischen Selendioxyd und Kaliumjodid und zwischen Tellurdioxyd und Kaliumjodid sich nach den folgenden Gleichungen vollziehen:



Das verwendete Selen wurde sorgfältig durch zweimalige Kristallisation aus salpetersaurer Lösung als Selendioxyd und wiederholtes Sublimieren bei Gegenwart von Mangandioxyd gereinigt. Bestimmte Mengen einer dem Gehalt nach bekannten Lösung von Selendioxyd wurden zu einem Überschufs von Kaliumjodid in saurer Lösung hinzugefügt und mit einer gewogenen Menge Silber in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Gewichtszunahme stellt das Gewicht des freigemachten Jods plus dem des angewandten Selens dar. Die Resultate der Tabelle 3 sind unter der Annahme berechnet, daß ein Molekül Selendioxyd vier Atome Jod in Freiheit setzt, woraus sich das Gewicht des angewandten Selens zu 13.49% von der Gewichtszunahme ergibt.

Tabelle 3.

Angew. Ag g	Angew. Se g	Gewichtszunahme g	Ber. Se g	Versuchsfehler g
2.0133	0.0050	0.0365	0.0049	-0.0001
2.0133	0.0075	0.0529	0.0071	-0.0004
2.5639	0.0126	0.0894	0.0121	-0.0005
2.5639	0.0428	0.3178	0.0429	+0.0001
3.0018	0.0504	0.3799	0.0501	-0.0003

Zur Bestimmung des Tellurs wurde das Dioxyd aus dem basischen Nitrat durch Erhitzen, um die Salpetersäure zu vertreiben, hergestellt und das zurückbleibende Tellurdioxyd bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Bestimmte Mengen einer Lösung dieses Tellurdioxyds von bekanntem Gehalt wurden zu einem Überschufs einer Lösung von Kaliumjodid gegeben, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Ganze mit einer gewogenen Menge des Silbers in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Gewichtszunahme setzt sich aus dem Gewicht des freigewordenen Jods plus dem des angewandten Tellurs zusammen. Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Resultate sind unter der Annahme berechnet, daß ein Molekül

Tellurdioxyd vier Atome Jod in Freiheit setzt. Daraus ergibt sich, daß 20.07 % der Gewichtszunahme das Gewicht des Tellurs ausmachen.

Tabelle 4.

Te = 127.5.

Angew. Ag g	Angew. Te g	Gewichtszunahme g	Ber. Te g	Versuchsfehler g
2.0152	0.0330	0.1654	0.0332	+0.0002
2.0152	0.0990	0.4931	0.0989	-0.0001
2.0815	0.0528	0.2635	0.0529	+0.0001
2.0815	0.0660	0.3294	0.0661	+0.0001
2.0815	0.0990	0.4948	0.0993	+0.0003
2.1693	0.1650	0.8240	0.1654	+0.0004
3.0126	0.1650	0.8258	0.1657	+0.0007
3.0126	0.0660	0.3302	0.0663	+0.0003

Die Ergebnisse zeigen, daß Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur gewichtsanalytisch in der Weise bestimmt werden können, daß man die Eigenschaft ihrer Oxyde, Jod aus Jodkalium in saurer Lösung freizumachen, benutzt und das in Freiheit gesetzte Jod durch besonders hergestelltes Silber bindet.

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1910.

## Löslichkeitsbeeinflussungen von Elektrolyten.

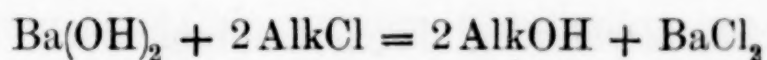
Von

W. HERZ.

Nachdem ich vor kurzem zwei Beispiele<sup>1</sup> für den Satz habe erbringen können, daß die Löslichkeitsbeeinflussung von ganz schwachen Elektrolyten durch die Chloride der Alkalimetalle sich nach der Elektroaffinität der Alkalikationen ordnet,<sup>2</sup> habe ich einige entsprechende Versuche mit starken Elektrolyten angestellt.

Bei starken Elektrolyten ist durch Zusatz von Alkalihaloiden eine Vermehrung der Löslichkeit zu erwarten,<sup>3</sup> da die Lösung neben den Ionen auch die nicht dissoziierten Anteile enthält und eine teilweise Umsetzung erfolgen muß.

Der erste von mir studierte Fall betrifft die Löslichkeits-erhöhung von Bariumhydroxyd durch Alkalichloride. Daß die Löslichkeit von Bariumhydroxyd durch Kochsalz erhöht wird, ist bekannt,<sup>4</sup> doch sind bestimmte Löslichkeitsangaben anscheinend nicht vorhanden. Die verschiedenen Alkalichloride werden in verschiedenem Grade auf die Löslichkeit des Bariumhydroxyds wirken, da die Umsetzung



um so weiter gehen wird, je schwächer dissoziiert das Alkalihydroxyd ist. Danach wird das Lithiumchlorid einen größeren Einfluß haben als die übrigen Alkalimetallchloride, die in der Reihenfolge der Atomgewichte ihrer Kationen folgen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  mit Wasser resp. Salzlösungen bei 25° bis zur

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 65, 341; 66, 358.

<sup>2</sup> Vgl. ROTHMUND, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 152.

<sup>3</sup> NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 262.

<sup>4</sup> KARSTEN, zitiert nach ABEGGS Handbuch der anorgan. Chem. II 2, S. 262.

Sättigung geschüttelt wurde. Nach dem Absetzen wurde von der klaren Lösung ein bestimmtes Volumen abpipettiert, in dem zunächst mit Phenolphthalein als Indikator der Hydroxylionengehalt durch titrierte Schwefelsäure gemessen wurde. Darauf wurde in derselben Lösung der Chlorionengehalt durch Silbernitratlösung festgestellt, nachdem Kaliumchromat als Indikator zugegeben war. Der letzte Umschlag war nicht ganz scharf, doch habe ich mich durch Kontrollversuche überzeugt, daß der Fehler in der Chlorionenkonzentration höchstens 0.5—1% beträgt.

In den folgenden Tabellen stehen unter Cl' die Millimole Chlorionen und unter OH' die Millimole Hydroxylionen in 10 ccm Lösung. Das zur Löslichkeitsbeeinflussung des Bariumhydroxyds zugesetzte Alkalichlorid ist als Formel über jede darunter stehende Zahlenreihe geschrieben.

LiCl		NaCl	
Cl'	OH'	Cl'	OH'
23.0	13.36	28.2	8.06
14.2	9.37	14.3	6.99
7.5	7.45	7.3	6.30
—	5.55 <sup>1</sup>	—	5.55

KCl		RbCl	
Cl'	OH'	Cl'	OH'
34.0	6.76	12.5	6.48
17.5	6.60	—	5.55
8.6	6.45		
—	5.55		

Die Löslichkeitserhöhung durch Lithiumchlorid ist bei weitem am größten; die anderen Chloride wirken recht ähnlich; doch sinkt der Einfluß — wie zu erwarten war — vom Natriumchlorid über Kaliumchlorid bis zum Rubidiumchlorid.

Der zweite von mir untersuchte Fall behandelt die Löslichkeitsbeeinflussung von Kupfervitriol durch Alkalichloride.

Kupfervitriol wurde mit Wasser resp. Salzlösungen bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt. Nach dem Absetzen wurden zwei bestimmte Volumina Lösung abpipettiert. In einem Quantum wurde das Kupfer elektrolytisch bestimmt, nachdem durch Erhitzen mit

<sup>1</sup> Eine frühere Bestimmung von HERZ u. KNOCH, *Z. anorg. Chem.* **41**, 315, ergab den Wert 5.51.

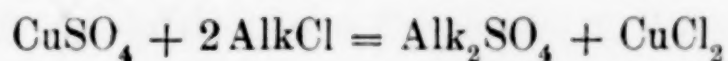
konzentrierter Schwefelsäure die Chloride zerstört waren und die Salzsäure sich verflüchtigt hatte. In dem anderen Quantum wurde der Chlorionengehalt analysiert, indem man durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator das Kupfer ausfällte, den Niederschlag quantitativ abfiltrierte und auswusch, die rote Farbe des Filtrats durch einen Tropfen Essigsäure zum Verschwinden brachte und die Lösung mit Kaliumchromat als Indikator durch Silbernitratlösung titrierte.

In den folgenden Tabellen stehen unter den Salzformeln die Millimole der entsprechenden Chloride und unter Cu die Millimole Kupfer<sup>1</sup> in 10 ccm Lösung.

LiCl	Cu	NaCl	Cu
28.3	10.67	25.3	15.07
14.0	11.76	13.2	14.26
7.3	12.57	3.6	14.04
—	13.99	—	13.99
KCl	Cu	RbCl	Cu
23.4	18.19	10.94	15.68
11.7	15.61	—	13.99
5.6	14.96		
—	13.99		

Auch hier ordnen sich die Salzwirkungen nach der Elektroaffinität der Alkalikationen. Aber das ganze Bild der Löslichkeitsbeeinflussungen ist beim Kupfervitriol völlig von dem Verhalten beim Bariumhydroxyd verschieden. Während bei letzterem alle Alkalichloride die Löslichkeit erhöhen, trifft dies im Falle des Kupfervitriols nur beim Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorrubidium ein; das Lithiumchlorid bewirkt einen Löslichkeitsrückgang. Die Löslichkeitserhöhungen durch die drei erstgenannten Chloride ordnen sich gerade umgekehrt wie bei der Einwirkung auf das Bariumhydroxyd.

Diese Erscheinungen lassen sich nicht durch eine einfache Umsetzung der Salze



erklären, wie es anfangs erwähnt wurde. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in dem Auftreten von Doppelsalzen resp. Komplexionen

<sup>1</sup> Auf Cu, nicht  $\frac{1}{2}$  Cu, berechnet.

zu suchen, die zwischen dem durch Umsetzung gebildeten Kupferchlorid und den Alkalichloriden einerseits und dem Kupfersulfat und den neu entstandenen Alkalisulfaten andererseits existieren.<sup>1</sup> Die Neigung zur Doppelsalz- und Komplexionenbildung sowie die Beständigkeit dieser Verbindungen wird beim Lithium am größten und beim Rubidium am kleinsten sein; daher werden die Abweichungen von der Regel der gegenseitigen Löslichkeitserhöhung durch Elektrolyte beim Lithium am größten sein können.

---

<sup>1</sup> Vgl. Artikel Kupfer in ABEGG'S Handbuch der anorgan. Chem. II 1.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 3. Juni 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1910.

## Über Zirkonsulfate. III.

### Über das 4:3 basische Zirkonsulfat und seine Hydrate.

Von

OTTO HAUSER und H. HERZFELD.

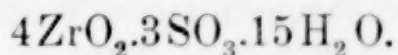
Mit 1 Figur im Text.

In früheren Arbeiten sind die Existenzbedingungen und die Darstellung des 4:3 basischen Zirkonsulfats eingehend beschrieben worden.<sup>1</sup> Da das Salz wegen seines hervorragenden, spektroskopisch festgestellten Reinheitsgrades als Ausgangsmaterial für die Neubestimmung des Atomgewichts von Zirkon dienen soll, erwies es sich als notwendig, zunächst die Unabänderlichkeit seiner Zusammensetzung sicherzustellen, sowie das Verhalten seines Kristallwassers bei erhöhter und gewöhnlicher Temperatur näher zu untersuchen.

Bezüglich des Verhältnisses zwischen Zirkonerde und Schwefelsäure in dem Salze haben wir festgestellt, daß Salzproben, die aus verschiedensten Konzentrationen der Ausgangslösung erhalten waren, vollkommen gleichmäßige Zusammensetzung aufwiesen. Wir geben nachstehende Analysenreihe als Belege.

Gewichtsverhältnis der Ausgangslösung			Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	1 : 7	1 : 10	1 : 15	1 : 25	1 : 30
Ber. für	ZrO <sub>2</sub>	49.02	Gef.	49.31	49.24	49.27	49.09	49.17
4 ZrO <sub>2</sub> . 3 SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	23.99		24.03	24.21	24.23	24.00	24.19
15 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	26.99		26.66	26.55	26.50	26.91	26.64

Die Untersuchung von Präparaten, die über sehr verdünnten Schwefelsäuren (spez. Gew. ca. 1.20) getrocknet waren, ergab, daß der Wassergehalt der lufttrocknen Präparate in Wirklichkeit 15 Mol. Wasser beträgt, wie aus den unten angeführten Messungen ersichtlich ist. Die Formel ist demnach richtiger zu schreiben:



<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 45, 185.

Die frühere Angabe, wonach der Wassergehalt 14 Mol. Wasser beträgt, war dadurch veranlaßt, daß zunächst Salzproben zur Analyse gekommen waren, die kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet waren und mit guter Übereinstimmung einen Wassergehalt von obiger Höhe ergeben hatten.

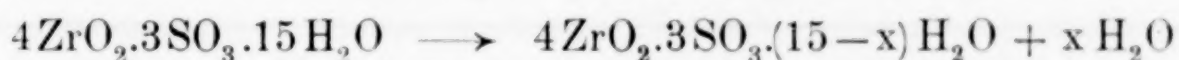
Das spezifische Gewicht dieses Salzes ist 2.50. Gegen Reagenzien ist es sehr beständig; in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löst es sich erst nach langem Kochen, auch verdünnte Schwefelsäure wirkt gleichfalls nur sehr träge ein, durch konzentrierte Schwefelsäure dagegen wird es fast momentan in das neutrale Hydrat umgewandelt. Über die Löslichkeit in Wasser gilt das früher Gesagte. Ammoniak zersetzt das Salz auch bei längerem Kochen nicht und Kalilauge nur sehr unvollkommen, wie man sich durch mikrochemische Reaktionen leicht überzeugen kann. Da so hohe Hydroxylionenkonzentrationen nur wenig zersetzend einwirken, ist ohne weiteres klar, daß eine weitere hydrolytische Dissoziation dieses Salzes nicht mehr stattfinden wird, was für seine Eignung als Grundsubstanz zu einer Atomgewichtsbestimmung sehr wesentlich ist.

Unter dem Mikroskop bestehen die Kristalle aus gut ausgebildeten prismatischen Nadeln. Sie sind von ziemlich schwacher Doppelbrechung und zweiachsig; die Auslöschung ist schief und zwar beträgt der Auslöschungswinkel  $28-29^\circ$  zur Achse der Längserstreckung. Da dieser Auslöschungswinkel vollkommen regelmäßig auftritt, sind die Kristalle zweifellos monoklin.

Um zu bestimmteren Ansichten über den wirklichen Kristallwassergehalt des Salzes und die Existenz eventueller niederer Hydrate zu gelangen, wurden einige Versuche über den graduellen Verlauf der Entwässerung in Atmosphären verschiedener Sättigung an Wasserdampf angestellt. Wir bedienten uns dabei der sehr bequemen von MÜLLER-ERZBACH ausgebildeten Methode, die darin besteht, daß der Wasserverlust der zu untersuchenden Hydrate über Schwefelsäuren von bekannter Konzentration in seiner Abhängigkeit von der Zeit und von der Wasserdampftension der benutzten Schwefelsäure bestimmt wird. Man findet auf diese Weise mit großer Sicherheit die bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Hydratationsstufen.

Die Konzentration der benutzten Schwefelsäure wurde mittels der bekannten Tabelle von LUNGE und ISLER nach dem spezifischen Gewicht bestimmt und die zugehörigen Wasserdampftensionen durch Interpolation aus den Messungen von REGNAULT ermittelt. Zunächst ergaben diese Versuche, daß das Salz eine geringe Hygroskopizität

besitzt. Über Wasser und verdünnten Schwefelsäuren bis zu 25% SO<sub>3</sub>-Gehalt nimmt es einige Zehntelprozent Wasserdampf durch Adsorption auf, die beim Stehen über stärkerer Schwefelsäure wieder verschwinden. Eine wohldefinierte Zusammensetzung besitzt es also im lufttrockenen Zustand nicht. Erst Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.256 mit einem Gehalt von 25.6% SO<sub>3</sub> und 11 mm Tension erreicht annähernd den Wasserdampfdruck des Salzes. Um dasselbe also mit seinem wirklichen Wassergehalt zu erhalten, läßt man es am besten einige Zeitlang über solcher Schwefelsäure stehen. Vergrößert man die Konzentration der zum Trocknen benutzten Schwefelsäure noch mehr, so verliert das Salz Wasser und zwar kontinuierlich bis zu einem Restgehalt von 7 Mol. Kristallwasser. Zwischen den Hydraten mit 15 und mit 7 Mol. Wasser existieren dagegen keine Zwischenhydrate, wie das übrigens für manche Sulfate analoger Elemente in neuerer Zeit festgestellt worden ist. Weiter ist bemerkenswert, daß die partiell entwässerten Produkte nicht mehr imstande sind, über Medien höherer Wasserdampftension und selbst nicht über reinem Wasser den ursprünglichen Kristallwassergehalt wieder zu erreichen. Die Vorgänge:



sind also irreversibel; bekanntlich sind die Dehydratisierungsvorgänge bei echten kristallwasserhaltigen Salzen im allgemeinen vollkommen reversibel und auch bei Kolloidsubstanzen, die ihren Wassergehalt kontinuierlich abgeben, wenigstens zum Teil reversibel. Die Wasserabgabe verläuft sehr langsam. Um zu den Gleichgewichtstensionen zu kommen, muß daher die Zeit der Versuche auf etwa 30 Tage ausgedehnt werden.

Die einzelnen Wägungen der untenstehenden Tabellen 1—3 wurden im Abstand von 10 Tagen vorgenommen bis drei aufeinanderfolgende Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr ergaben.

Die Änderungen des Wassergehaltes in den Versuchen 1—4 sind nicht auf Mole berechnet, weil sich ohne weiteres ersehen läßt, daß sie lediglich adsorbiertes Wasser betreffen. Aus den weiteren Versuchen folgt, daß das Hydrat sich kontinuierlich entwässern läßt. Zur Bestätigung dieser Versuchsreihe wurde eine zweite Folge von Entwässerungen bei +15° untersucht.

Die Richtigkeit der Ansicht von der kontinuierlichen Entwässerung wurde des weiteren noch bestätigt durch die Betrachtung ihres zeitlichen Verlaufs, welche keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz

Tabelle 1.

Entwässerung von  $4\text{ZrO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$ .

Nr. des Versuchs	Dichte der Schwefelsäure	Wasserverlust		Tension in mm
		in %	in Molen	
1	1.180	−0.35	—	12.75
2	1.200	−0.19	—	12.19
3	1.226	—	—	11.20
4	1.272	+0.39	0.22	10.0
5	1.302	+0.40	0.22	9.0
6	1.326	+0.52	0.29	8.0
7	1.375	+0.90	0.50	6.4
8	1.439	+1.77	0.98	4.5
9	1.540	+5.13	2.85	2.1
10	1.640	+10.40	5.80	0.9
11	1.686	+12.08	6.71	0.6
12	1.760	+14.40	8.00	0.25

Tabelle 2.

Entwässerung von  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$ .

Nr. des Versuchs	Dichte der Schwefelsäure	Tension in mm	Wasserverlust	
			in %	in Molen
13	1.289	5.7	1.48	0.82
14	1.337	4.5	1.88	1.05
15	1.434	2.7	3.60	2
16	1.565	1.1	9.81	5.45
17	1.610	0.75	11.88	6.60
18	1.745	0.31	14.37	7.99

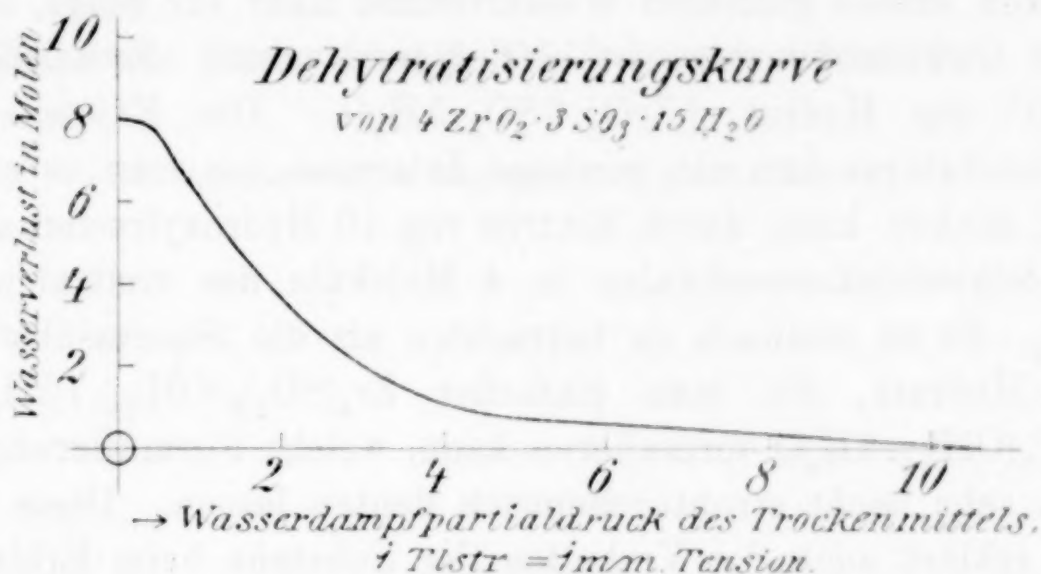
von zwischenliegenden Hydraten ergab, vielmehr verlaufen auch die Zeitkurven durchaus kontinuierlich. Allerdings sind die Resultate wegen der Langsamkeit der Wasserabgabe nicht besonders charakteristisch. Ihre Wiedergabe im einzelnen erübrigt sich deshalb.

Der gesamte Wasserdampfverlust über Trocknungsmitteln vom Wasserdampfpartialdruck annähernd gleich 0 beträgt genau 8 Mol. Wasser.

Die etwas zu niederen Verlustzahlen der Versuche 20 und 21 rühren daher, daß durch kurzes Liegen über Chlorcalcium schon partiell vorgetrocknete Präparate verwendet worden waren. Die Versuchsergebnisse sind in beistehendem Diagramm veranschaulicht,

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Trockenmittel	Die Versuchssubstanz war	Gewichtsverlust	
			in %	in Molen
19	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot s = 1.84$	lufttrocken	14.63	8.12
20	Phosphorpentoxyd	vorgetrocknet	13.60	7.55
21	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot s = 1.84$	„	13.45	7.50
22	Phosphorpentoxyd	lufttrocken	14.51	8.06



aus dem sich der kontinuierliche Verlauf der Wasserabgabe augenfällig ergibt.

Man kann unsere Resultate dahin zusammenfassen, daß die Hydrate  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  als gesonderte chemische Individuen bestehen, da sie unter den erwähnten Bedingungen stets vollkommen gleichmäßig in ihrer Zusammensetzung erhalten werden und da sie auch, wie aus dem Kurvenverlauf des Diagramms hervorgeht, ein wenn auch kleines Existenzintervall bei variablem Wasserdampfdruck besitzen, das aber zwischen diesen beiden Hydraten die Dehydratation nur zu Gemischen und zu keinen chemischen Individuen führt. In Übereinstimmung damit steht, daß während des Vorganges auch der Habitus der Kristalle nicht verändert wird.

Werden die Salze  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oder eine Mittelstufe auf höhere Temperatur erhitzt, so erhält man noch wasserärmere Salze als das eben erwähnte, bis schließlich erst bei etwa  $300^\circ$  das wasserfreie Salz  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$  resultiert. Im allgemeinen geschieht der Wasserverlust auch hier mit steigender Temperatur sehr allmählich und ganz ohne deutlich ausgeprägte Sprünge, so daß man wohldefinierte Bedingungen für event. zwischen 120 und

300° stabile Hydrate nicht angeben kann. Es dürften solche auch in diesem Temperaturintervall fehlen. Eine einzige Ausnahme macht nur das Salz  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , das durch längeres vorsichtiges Erhitzen auf 105—115° erhalten wird und in diesem Temperaturintervall stabil ist.

Es sei bemerkt, daß hierbei völlige Gewichtskonstanz erst nach langem Erhitzen innerhalb des obigen Temperaturgebietes erhalten wird. Eine weitere Fortsetzung des Versuches über mehrere Tage hatte dann keinen größeren Wasserverlust mehr zur Folge, der Eintritt der Gewichtskonstanz ist befriedigend scharf. Es existiert also bei 100° das Hydrat  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Existenz dieses Salzes besitzt insofern ein gewisses Interesse, als man es sich entstanden denken kann durch Eintritt von 10 Hydroxylresten an Stelle von 5 Schwefelsäureradikalen in 4 Moleküle des neutralen Salzes  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ . Es ist demnach zu betrachten als die Stammsubstanz der obigen Hydrate, die man einfacher  $\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  formulieren kann, welche Formulierungen sich ja auch sehr leicht strukturell deuten lassen. Diese Formulierung erklärt auch das Verhalten der Substanz beim Erhitzen auf Temperaturen von 110—300° genügend, da das als Hydroxyl gebundene Wasser naturgemäß nur mühsam entweichen wird.

Obige Auffassung legte die Frage nahe, ob nicht das Salz  $\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bei der Auflösung in Säuren ohne Aufspaltung des kondensierten Restes  $\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}$  etwa so reagiert, daß Hydroxylgruppen durch Chlor usw. ersetzt werden. Angestellte Versuche ergaben, daß beim Fällen salzsaurer Lösung mit Alkohol chlorhaltige Produkte entstehen, die jedoch für eine sichere Beantwortung obiger Frage nicht einheitlich genug erhalten werden konnten. Beim langsamen Eindampfen über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali dagegen findet sicher eine Aufspaltung statt. Man erhält hierbei zunächst eine reichliche Kristallisation von Zirkonoxychlorid in sehr schönen Kristallindividuen.

	Cl	ZrO <sub>2</sub>
Ber. f. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	22.08	41.23
Gef.:	21.73	41.00

Später kristallisiert dann auch das neutrale Zirkonsulfat Tetrahydrat in den bekannten undeutlichen Krusten, sehr scharf getrennt von der ersten Kristallisation.

Gef.  $\text{ZrO}_2$  : 34.96; Ber.  $\text{ZrO}_2$  : 34.57.

Bei der Entwässerung des basischen Zirkonsulfats einer Temperatur von etwa  $300^{\circ}$  erhält man das Anhydrid in Form einer schönen weißen Kristallmasse scheinbar pseudomorph nach dem Hydrat mit  $15\text{H}_2\text{O}$ . Sie besitzt das spez. Gew. 4.1. Die Wasserabgabe vollzieht sich ohne jeden Schwefelsäureverlust und das Produkt besitzt eine vollkommen konstante Zusammensetzung.

	Gefunden:	Ber. f. $\text{Zr}_4\text{O}_5(\text{SO}_4)_3$ :
$\text{ZrO}_2$	67.10	67.13
$\text{SO}_3$	32.85	32.87

*Berlin, Anorg. Laboratorium d. Kgl. Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1910.

## Über Doppelbromide des Mangans.

Von

FRITZ EPHRAIM und SAMUEL MODEL.

Während die Doppelchloride des Mangans bereits einigermaßen untersucht sind, ist bisher auffälligerweise nur ein einziges Doppelbromid des Mangans dargestellt worden, nämlich die Verbindung  $\text{MgMnBr}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup> Dies ist wohl kein Zufall. Denn wie uns Versuche zeigten, besitzt das Manganobromid eine außerordentlich geringe Neigung, Doppelbromide zu bilden und steht in dieser Beziehung in Analogie zum Kobaltbromid, das gleichfalls wenig verbindungsfähig ist. Es gelang uns nicht, Doppelsalze des Manganobromids mit Kalium, Barium- und Strontiumbromid zu gewinnen, nur beim Calciumbromid hatten wir Erfolg. Recht eigentümliche Verhältnisse ergaben sich aber beim Ammonium- und wahrscheinlich auch beim Natriumbromid.

Dampft man nämlich die gemischten Lösungen von Ammonium- und Manganobromid ein, so erhält man Kristallanschüsse, welche zuerst aus fast reinem Ammoniumbromid bestehen, sich aber dann mehr und mehr an Manganobromid anreichern, so daß schliesslich reines Manganobromid kristallisiert. Es handelt sich hier aber durchaus nicht etwa um mechanische Mischungen, wie sich äußerlich bereits erkennen läßt, denn Manganobromid ist eine sehr schön kristallisierende Substanz, während die Anschüsse mikrokristallinisch sind und erst zum Schluß die großen Kristalle des Manganobromids erscheinen. Es ist aber auch nicht wahrscheinlich, daß Mischkristalle von Ammoniumbromid und Manganobromid vorliegen, es sei denn, daß man an ähnliche Verhältnisse denken sollte, wie sie sich bei Kristallisation von Ammoniumchlorid aus eisenchloridhaltiger Lösung finden. Am wahrscheinlichsten lassen sich die Analysenresultate auf Mischkristalle von Ammoniumbromid mit einem Ammoniummanganobromid, vielleicht  $(\text{NH}_4)_2\text{MnBr}_4$ , deuten.

Um diese Verhältnisse zu erläutern seien hier die Analysen von fünf hintereinander aus derselben Lösung erhaltenen An-

<sup>1</sup> SAUNDERS, *Am. Chem. Journ.* 14 (1892), 149.

schüssen gegeben. Dafs die Analyse des dritten Anschusses auf die Formel  $3\text{NH}_4\text{Br}, \text{MnBr}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  stimmt, halten wir für Zufall, nicht dagegen, dafs der vierte Anschufs die für  $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{MnBr}_2$  stimmenden Werte gibt; denn nach diesem Anschufs kristallisierte sofort das durch seine Form durchaus verschiedene reine Manganobromid.

I. Anschufs: 0.3760 g Substanz gaben 0.0222 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  
 0.2311 g „ „ 0.0324 g  $\text{NH}_4$ .  
 0.3129 g „ „ 0.5555 g  $\text{AgBr}$ .

Atomverhältnis  $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.78 : 0.08 : 0.94$ .

II. Anschufs: 0.2510 g Substanz gaben 0.0270 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  
 0.1984 g „ „ 0.0227 g  $\text{NH}_4$ .  
 0.1523 g „ „ 0.2662 g  $\text{AgBr}$ .

Atomverhältnis  $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.64 : 0.13 : 0.91$ .

III. Anschufs: 0.4369 g Substanz gaben 0.0612 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  
 0.3762 g „ „ 0.0371 g  $\text{NH}_3$ .  
 0.3896 g „ „ 0.6680 g  $\text{AgBr}$ .

Atomverhältnis  $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.54 : 0.18 : 0.90 = 3 : 1 : 5$ .

IV. Anschufs: 0.3368 g „ „ 0.0625 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  
 0.1684 g „ „ 0.0141 g  $\text{NH}_4$ .  
 0.1684 g „ „ 0.2956 g  $\text{AgBr}$ .

Atomverhältnis  $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.48 : 0.24 : 0.94 = 2 : 1 : 4$ .

Die Formel  $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{MnBr}_2, \text{H}_2\text{O}$  verlangt:  $\text{NH}_4$  8.76,  $\text{Mn}$  13.36,  $\text{Br}$  77.86  
 gefunden:  $\text{NH}_4$  8.62,  $\text{Mn}$  13.36,  $\text{Br}$  75.29

V. Anschufs: Reines Manganobromid.

Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei der Kristallisation von Mischungen des Manganobromids mit Natriumbromid zu liegen. Hier wurde z. B. ein Anschufs erhalten, bei welchem die Molekularquotienten  $\text{Na} : \text{Mn} : \text{Br}$  sich wie 11 : 32 : 78 verhielten. Dies würde also etwa einer Formel  $\text{NaBr} \cdot 3\text{MnBr}_2$  entsprechen; eine derartige Verbindung existiert aber gewifs nicht.

Mit Sicherheit wurde ein Calciummanganobromid,  $\text{CaMnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Auch diese Verbindung scheint bei Zimmertemperatur nicht ganz beständig zu sein und leicht in die Einzelbestandteile zu zerfallen. Als nämlich eine sehr konzentrierte Lösung berechneter Mengen der Komponenten über konzentrierter Schwefelsäure zur Kristallisation gesetzt wurde, kristallisierte im Anfang eine Masse aus, welche neben sehr viel Calcium nur sehr wenig Mangan

enthielt und fast weiß gefärbt war. Nachdem dieselbe abfiltriert war, erhielt man umgekehrt Anschüsse, welche ganz überwiegend Mangan und verhältnismäßig sehr wenig Calcium enthielten und welche die Rosafarbe der Manganosalze zeigten. Schliesslich aber kristallisierten, ohne daß die Temperatur des schwach geheizten Zimmers sich wesentlich verändert hatte, Anschüsse, welche beide Bestandteile in erheblicher Menge enthielten. Diese unterschieden sich auch äußerlich durch ihre Kristallform. Während die vorhergehenden, stark manganhaltigen Anschüsse zweigartig fächerförmige Kristallgruppen zeigten, bestand das Doppelsalz aus durchsichtig glasähnlichen oder opaken, dicken vier- und sechsseitigen Säulen und Tafeln.

Die Farbe der Verbindung ist rosa, wie diejenige der Manganosalze im allgemeinen. Das Salz ist wenig hygroskopisch und zeigt schon dadurch, daß nicht etwa ein freies Calciumbromid enthaltendes Gemenge vorliegt.

0.1946 g Substanz gaben 0.0224 g CaO.  
 0.3982 g „ „ 0.0722 g MnS.  
 0.1946 g „ „ 0.2983 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	8.27	8.22
Mn	11.29	11.61
4 Br	65.67	65.21
4 H <sub>2</sub> O	14.78	14.96
CaMnBr <sub>4</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	100.00	100.00

*Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1910.

## Über einige Doppelchloride und Jodide des Zinks.

Von

FRITZ EPHRAIM und SAMUEL MODEL.

Vor einiger Zeit berichtete EPHRAIM<sup>1</sup> über einige Alkalidoppelbromide und -chloride des Zinks. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit den analogen Jodiden und zieht auch die Doppelchloride des Zinks mit den Erdalkalien in Betracht.

### A. Einige Doppelchloride des Zinks mit Erdalkalien.

#### Calciumzinkchloride.

Ein Calciumzinkchlorid war bisher noch unbekannt. Wurden äquimolekulare Mengen der Komponenten über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht, so kristallisierten zuerst nicht unerhebliche Mengen von zinkfreiem Calciumchlorid. Diese wurden abfiltriert und die Mutterlauge nun in der Hitze bis zur beginnenden Kristallisation gebracht. Während des Erhaltens im Exsikkator kristallisierten so erhebliche Mengen aus, daß der Inhalt des Gefäßes fast ganz erstarrte. Die ausgeschiedenen Kristalle waren äußerst hygroskopisch; sie wurden daher unter einer Uhrglase abgesaugt und möglichst schnell zwischen Filtrierpapier trocken geprefst. Die Verbindung bildet eine durchscheinende Kristallmasse von fast gelatinöser Konsistenz; sie besteht aus kleinen Blättchen.

Die Analyse führte zu der Formel  $\text{CaZnCl}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ , doch ist der Wassergehalt wahrscheinlich ein wenig geringer, da die Substanz, wie erwähnt, außerordentlich hygroskopisch ist.

0.3908 g Substanz	gaben	0.1037 g ZnS.
0.1954 g	„	0.0329 g CaO.
0.1954 g	„	0.3273 g AgCl.
0.3908 g	„	0.0672 g CaO.
0.1954 g	„	0.3221 g AgCl.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 59 (1908), 56.

	Berechnet:	Gefunden:	
Zn	18.88	17.81	—
Ca	11.55	12.02	12.28
4 Cl	40.99	41.40	40.72
5 1/2 H <sub>2</sub> O	28.58	28.77 (Diff.)	—
CaCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> , 5.5 H <sub>2</sub> O	100.00	100.00	

Ein anderes Salz von der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{ZnCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  wurde erhalten, als zwei Moleküle Calciumchlorid auf ein Molekül Zinkchlorid angewandt wurden. Zwar kristallisierte auch hier nach dem Eindampfen etwas Calciumchlorid aus, das anfänglich abfiltriert wurde. Als dann die Flüssigkeit über Schwefelsäure zur weiteren Kristallisation gestellt wurde, erschienen zwei Kristallarten, eine schuppig blätterige und eine würfelförmig oder tafelartige. Durch Lösen und Wiederauskristallisieren liefs sich keine der beiden Formen allein erhalten, wohl aber traten bei mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäfs die schuppigen Kristalle zurück und die Tafeln bildeten sich auf Kosten der Schuppen allein aus. Auch diese Substanz war sehr hygroskopisch. Nach dem Abpressen besafs sie paraffinartigen Glanz.

0.2514 g Substanz gaben 0.4578 g AgCl.  
 0.5028 g „ „ 0.1125 g ZnS.  
 0.5028 g „ „ 0.1201 g CaO.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	14.04	14.99
2 Ca	17.21	17.06
6 Cl	45.60	45.02
6 H <sub>2</sub> O	23.15	22.93 (Diff.)
2 CaCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	100.00	100.00

#### Strontiumzinkchloride.

Ein Strontiumzinkchlorid ist bisher gleichfalls noch nicht beschrieben worden. Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden auf dem Wasserbade stark eingengt und dann im Exsikkator erkalten gelassen. Hierbei erhielt man eine strahlig kristallinische Masse von der Zusammensetzung  $\text{SrCl}_2, \text{ZnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . Auch diese Substanz besafs nach dem Abfiltrieren, ähnlich dem Calciumsalz, paraffinartiges Aussehen und war so leicht löslich, dafs ein Auswaschen nicht ausführbar war. Aus diesem Grunde sind die gefundenen Analysenzahlen mangelhaft, lassen aber für die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel.

0.4282 g	Substanz	gaben	0.1087 g	ZnS.
0.4282 g	„	„	0.1833 g	SrSO <sub>4</sub> .
0.2141 g	„	„	0.3365 g	AgCl.
0.2141 g	„	„	0.0544 g	ZnS.
0.1712 g	„	„	0.2639 g	AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
Zn	17.82	17.04	17.04
Sr	23.88	21.15	—
4 Cl	38.65	38.86	38.14
4 H <sub>2</sub> O	19.62	—	—
SrCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	99.99		

### Bariumzinkchloride.

RAMMELSBERG<sup>2</sup> erwähnt eine Verbindung von der Zusammensetzung BaZnCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, ohne dafür Analysenbelege anzugeben, was er bei anderen Verbindungen dieser Art nicht versäumte. Wahrscheinlich konnte er, wie auch wir, keine völlig reine Substanz erhalten. Die Verbindung scheint, besonders in der Kälte, unbeständig zu sein, denn gleichgültig, welches der beiden Chloride im Überschufs angewandt wird, erhält man in der Kälte Kristallisationen, welche relativ sehr wenig Zink enthalten. So ergab eine Lösung äquivalenter Mengen der Komponenten beim Eindunsten in der Kälte einfaches Bariumchlorid, später mehrere Zentimeter große, glasklare Kristalle, welche 5.41% Zink, 51.00% Barium und 32.55% Chlor enthielten. Dies entspricht einem Atomverhältnis

$$\text{Zn} : \text{Ba} : \text{Cl} = 0.08 : 0.37 : 0.92,$$

also jedenfalls keiner chemischen Verbindung. In einem anderen Falle wurde aus einer Lösung von 1 Mol. Bariumchlorid und 2 Mol. Zinkchlorid in der Kälte ein Kristallanschuß erhalten, welcher 8.64% Zink, 42.65% Barium und 32.11% Chlor enthielt. Trotz des Überschusses an Zink ist also auch hier das Molekularverhältnis

$$\text{Zn} : \text{Ba} : \text{Cl} = 0.14 : 0.31 : 0.90,$$

was auch wohl kaum einer chemischen Verbindung entspricht. Bei noch weiterem Eindunsten in der Kälte erschienen sogar Kristalle, welche noch weniger Zink enthielten, nämlich 6.28% Zink, 49.70% Barium und 32.36% Chlor, entsprechend den Atomverhältnissen

$$\text{Zn} : \text{Ba} : \text{Cl} = 0.09 : 0.36 : 0.91.$$

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 43 (1838), 665.

Als nun aber die Mutterlauge dieses Anschusses in der Wärme weiter konzentriert und dann abgekühlt wurde, erschienen mikroskopische Nadeln, deren Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt der RAMMELSBERSchen Verbindung gleicht.

0.2988 g Substanz gaben 0.0718 g ZnS.  
 0.2988 g „ „ 0.1815 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0.1494 g „ „ 0.2224 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	35.18	35.54
Zn	16.70	16.23
4 Cl	36.47	36.74
2½ H <sub>2</sub> O	11.52	11.59 (Diff.)
BaZnCl <sub>4</sub> , 2½ H <sub>2</sub> O	100.00	100.00

Beim Eindunsten in der Wärme gibt auch eine Lösung von 2 Mol. Bariumchlorid und 1 Mol. Zinkchlorid Kristalle ähnlicher Zusammensetzung. In zwei Analysen wurde gefunden 16.98% Zink, 29.23% Barium, 35.04% Chlor und 17.16% Zink, 30.53% Barium. Dies entspricht den Atomverhältnissen

$$\text{Zn} : \text{Ba} : \text{Cl} : \text{H}_2\text{O} = 0.26 : 0.23 : 0.99 : 1.04,$$

also sehr angenähert der Formel BaZnCl<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Die Entstehung der Doppelverbindung scheint also von der Konzentration nicht besonders abhängig zu sein, von der Temperatur aber in höherem Mafse.

## B. Doppeljodide des Zinks.

### Kaliumzinkjodide.

Aufser einem bereits von RAMMELSBURG beschriebenen Kaliumzinkjodid der Zusammensetzung KZnJ<sub>3</sub> läßt sich noch eine zweite Verbindung, K<sub>2</sub>ZnJ<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, mit Leichtigkeit darstellen. Sie entsteht, wenn man die Lösung berechneter Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eindampft und dann einige Tage über konzentrierter Schwefelsäure stehen läßt. Hierbei bildet sich eine Kristallmasse, welche aus durchscheinenden, körnig kristallinen, harten Kristallaggregaten besteht, die zu Klumpen und Körnern vereinigt sind; die Kristallisation des Salzes setzt sich fort, wenn man filtriert und die Mutterlauge weiter verdunstet. — Die Kristalle sind ziemlich hygroskopisch, aber immerhin

weniger, als das RAMMELSBURGsche Salz. Sie verlieren ihr Kristallwasser völlig bei 100°; bei höherem Erhitzen schmilzt der Rückstand und färbt sich dunkel, beim Erkalten wird er dann wieder hell und erstarrt zu mattglänzenden Prismen; die Schmelze zieht sich beim Erkalten zusammen, so daß die Prismen sich deutlich ablösen und hervortreten.

0.1808 g	Substanz	gaben	0.0265 g	ZnS.
0.2577 g	„	„	0.0668 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
0.3016 g	„	„	0.4924 g	AgJ.
1.1390 g	„	„	0.0671 g	Verlust bei 100°.
0.1808 g	„	„	0.0257 g	ZnS.

	Berechnet:	Gefunden:	
2K	11.39	11.60	—
Zn	9.52	9.84	9.52
4J	73.83	73.56	—
2H <sub>2</sub> O	5.25	5.94	
K <sub>2</sub> ZnJ <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	99.99	100.94	

#### Natriumzinkjodide.

Außer der bereits von RAMMELSBURG beschriebenen Verbindung Na<sub>2</sub>ZnJ<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O existiert noch eine solche von der Formel NaZnJ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Sie entsteht beim Kristallisieren berechneter Mengen der Komponenten über Schwefelsäure und bildet sehr schöne, durchsichtige Kristalle. Diese waren treppenartig gruppiert und bestanden aus sechsseitigen Tafeln und aus sehr durchsichtigen, länglichen Kristallen, welche zu Zwillingen oder Sechslingen vereinigt waren. Sie sind äußerst hygroskopisch und zerfließen an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit. Zur Analyse wurden sie, schon im Wägegläschen, über Schwefelsäure getrocknet.

0.1563 g	Substanz	gaben	0.0295 g	ZnS.
0.1563 g	„	„	0.0233 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
0.1563 g	„	„	0.2165 g	AgJ.
0.1563 g	„	„	0.0301 g	ZnS.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	4.55	4.70
Zn	12.94	12.67
3J	75.39	74.85
2H <sub>2</sub> O	7.12	7.69 (Diff.)
NaZnJ <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	100.00	

## Ammoniumzinkjodide.

RAMMELSBERG beschreibt ein Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$ , welches er aus der gemischten Lösung der Jodide, offenbar bei Überschufs von Ammoniumjodid erhielt; denn wie uns ein Versuch zeigte, entsteht dieses Salz z. B. auch aus Lösungen von 3 Mol. Ammoniumjodid und 1 Mol. Zinkjodid. Außerdem fanden wir noch eine zweite Verbindung auf, der die Formel  $\text{NH}_4\text{ZnJ}_3, \text{aq.}$  zukommt. Diese entstand aus einer Lösung von 1 Mol. Zinkjodid und 3—4 Mol. Ammoniumjodid beim Kristallisieren über konzentrierter Schwefelsäure. Sie bildet zum Teil völlig durchsichtige, zum Teil weißlich undurchsichtige sechseckige Tafeln, oder sehr charakteristische dreieckige Kristalle, die an den drei Ecken abgestumpft sind und in der Mitte durchsichtig, an den Kanten dagegen milchig weiß waren. Bezüglich der Hygroskopizität steht die Verbindung zwischen dem Kalium- und Natriumsalz; vielleicht ist der bei der Analyse gefundene Wassergehalt infolge dieser Hygroskopizität ein wenig zu hoch.

0.2050 g	Substanz	gaben	0.0368 g	ZnS.
0.2050 g	"	"	0.0084 g	$\text{NH}_4$ .
0.4800 g	"	"	0.0846 g	ZnS.
0.3797 g	"	"	0.0152 g	$\text{NH}_4$ .
0.2050 g	"	"	0.2560 g	AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:	
$\text{NH}_4$	3.30	4.11	4.00
Zn	12.00	11.95	11.83
3J	69.85	—	69.51
$4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	14.86	—	14.66 (Diff.)
$\text{NH}_4\text{ZnJ}_3, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.01	100.00	

## Calciumzinkjodide.

Ein Calciumzinkjodid ist bisher noch nicht beschrieben worden. Zur Darstellung einer solchen Verbindung wurde zunächst eine heisse, konzentrierte Lösung äquimolekularer Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade eingeeengt und dann über konzentrierter Schwefelsäure zur Kristallisation gestellt. Es schieden sich farblose, zentimeterlange, glasglänzende Prismen aus, welche zum Teil tafelartig ausgebildet waren, zum Teil an beiden Enden Domenflächen zeigten. Diese schönen Kristalle erleiden beim Trocknen eine auffallende Umwandlung. Sie zerfallen nämlich zuweilen plötzlich zu einem weissen Pulver und dieser Zerfall läßt sich an noch unveränderten

Kristallen durch Impfen mit dem Pulver nach Belieben hervorrufen. Vor wie nach der Veränderung sind sie stark hygroskopisch, stärker als das analoge Strontiumsalz und die Bariumverbindung. Nach dem Abpressen und Trocknen sind sie mehlartig. Die Analyse führte zu der Formel  $\text{CaZnJ}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

0.1743 g Substanz gaben 0.0211 g ZnS.  
 0.3486 g „ „ 0.0285 g CaO.  
 0.1743 g „ „ 0.2087 g AgJ.  
 0.1743 g „ „ 0.0143 g CaO.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ca	5.28	5.85	5.85
Zn	8.63	8.20	—
4J	67.08	66.38	—
8 H <sub>2</sub> O	19.01	19.57 (Diff.)	—
$\text{CaZnJ}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00	

#### Strontiumzinkjodide.

Strontiumzinkjodide sind gleichfalls noch nicht bekannt. Zur Darstellung einer derartigen Verbindung wurde eine wässrige Lösung äquimolekularer Mengen der Komponenten zunächst auf dem Wasserbade weit eingedampft, dann über konzentrierter Schwefelsäure zur Kristallisation gestellt. Nach einigen Tagen bildeten sich sehr schöne, rhomboedrische, durchsichtige Blättchen, welche sich bei weiterer Kristallisation wie Marienglas übereinanderlagerten. Nach dem Abpressen und Trocknen sieht das Salz körnig aus. Es zerfließt leicht, ist aber weniger hygroskopisch als das analoge Calciumsalz. Die Analyse entsprach der erwarteten Zusammensetzung; die Verbindung  $\text{SrZnJ}_4$  enthielt 9 Moleküle Wasser.

0.4516 g Substanz gaben 0.0530 g ZnS.  
 0.4516 g „ „ 0.1003 g  $\text{SrSO}_4$ .  
 0.2258 g „ „ 0.2558 g AgJ.  
 0.2258 g „ „ 0.0264 g ZnS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Sr	10.65	10.52	—
Zn	7.95	7.86	7.83
4J	61.69	61.64	—
9 H <sub>2</sub> O	20.70	20.58 (Diff.)	—
$\text{SrZnJ}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.99	100.00	

#### Bariumzinkjodide.

RAMMELSBERG beschreibt eine Verbindung  $\text{BaZn}_2\text{J}_6$ , welche er durch Verdunsten gemischter Lösungen über Schwefelsäure erhalten

hat. Als wir eine Lösung gleicher Moleküle der Komponenten in der Kälte verdunsteten, erhielten wir labile Kristalle, die sich beim Versuch, sie abzufiltrieren, zersetzten, oder wir erhielten Kristallgemische, zuweilen auch reines Bariumjodid. Ein besseres Resultat wurde erreicht, als die Lösung in der Wärme bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft wurde. Man erhielt dann beim Erkalten schuppige Kriställchen, die sehr hygroskopisch waren und so schnell als möglich abgesaugt und abgepresst wurden. Wahrscheinlich kommt ihnen die Formel  $\text{BaZnJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu, wenn auch die Analyse, eben wegen dieser Hygroskopizität, einen etwas höheren Kristallwassergehalt ergab.

0.3358 g Substanz gaben 0.0373 g ZnS.  
 0.3358 g „ „ 0.1061 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 0.1679 g „ „ 0.2001 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	17.36	18.01
Zn	8.29	7.44
4J	64.12	64.38
$4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	10.23	10.17 (Diff.)
$\text{BaZnJ}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00

Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1910.

## Die Elektrizitätsleitung in Kristallen bei hohen Temperaturen.

Von

C. DOELTER.<sup>1</sup>

Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der Frage der Natur der elektrischen Leitung in Kristallen. In meinen früheren Arbeiten ging ich von der Idee aus, die Dissoziation auch in den Silikatschmelzen nachzuweisen, nachdem ja durch andere Arbeiten, wie die von R. LORENZ u. a. die Elektrolyse<sup>2</sup> der Salze und Schmelzflüsse nachgewiesen war. Daß elektrolytische Dissoziation auch in Silikatschmelzen stattfindet, dürfte nunmehr feststehen, wie denn auch Elektrolyse der Silikate durchführbar ist.

Eine weitere Frage ist jedoch die der elektrolytischen Leitfähigkeit der festen Silikate, die ich in meiner zweiten Abhandlung<sup>3</sup> behandelte; insbesondere ist zu entscheiden, ob überhaupt in Kristallen auch elektrolytische Leitfähigkeit möglich ist und es mußte daher der Kreis der Untersuchung auch auf andere Kristalle, insbesondere auf Oxyde ausgedehnt werden. Es handelt sich dabei insbesondere um den Verlauf der Temperaturleitfähigkeitskurve bei hohen Temperaturen und um andere Versuche zur Entscheidung der Frage, ob in Kristallen metallische, d. h. Elektronenleitung oder elektrolytische, d. h. also Ionenleitung vorkommt und wie sich die verschiedenen Stoffe in dieser Hinsicht verhalten.

Hierbei spielt bei der Entscheidung die Polarisierung eine große Rolle und wurde das Augenmerk daher besonders auf die Messung des Polarisationsstromes gerichtet.

Es wurde aber, wie erwähnt, auch der Kreis der Versuche dahin erweitert, daß nicht nur Silikate, sondern andere Salze, wie Wolframit, Baryt, also wolframsaure und schwefelsaure Salze, untersucht wurden, dann auch Oxyde, wie Zinnstein, Saphir, Rutil, Magneteisen, also auch metallische Körper.

<sup>1</sup> Auszug aus den Sitzungsber. d. Wiener Akad. 118, Abt. I, 1910.

<sup>2</sup> Literatur siehe bei R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905, III.

<sup>3</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. 117 (1908 I), und Z. f. Elektrochem. 14 Nr. 35 (1908).

Die Ansicht, daß in festen Körpern elektrolytische Leitfähigkeit vorhanden sei, dürfte die ältere sein, am ehesten scheint dies auch für Glas und Porzellan bei höheren Temperaturen durchgedrungen zu sein, dann aber wie aus den zahlreichen Arbeiten von R. LORENZ<sup>1</sup> hervorgeht, auch bei Zink-, Blei- und Silberchlorid, deren Bromide usw., da dieser nachgewiesen hatte, daß nicht nur in den geschmolzenen Salzen, sondern auch weit unter dem Schmelzpunkte Polarisation meßbar ist; er beobachtete Wanderungserscheinungen der Ionen in festen wie in geschmolzenen Elektrolyten, sowie Überführungserscheinungen an Mischungen. LORENZ spricht auf Grund seiner Versuche die Meinung aus, daß das Leitvermögen zahlreicher Verbindungen im erhitzten festen Zustande wie im Schmelzflusse ein elektrolytisches sei, das mit Auftreten von Polarisationsspannungen an den Elektroden verbunden ist, es können nach ihm galvanische Elemente auch mit festen Elektrolyten aufgebaut werden.

v. HASSLINGER hat es wahrscheinlich zu machen versucht, daß bei hohen Temperaturen auch solche Körper, die bei niederen Temperaturen metallisch leiten, bei höheren Temperaturen elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, z. B.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Eisenoxydoxydul.

KÖNIGSBERGER<sup>2</sup> hat die entscheidenden Merkmale der elektrolytischen Leitfähigkeit gegenüber der metallischen zusammengestellt. Mit Recht betont er, daß die Temperatur-Leitfähigkeitskurve allein nicht maßgebend sei, sondern Transport ponderabler Materie notwendig sei, wenn elektrolytische Leitfähigkeit angenommen werden soll. Auch weist er auf das allerdings oft schwer zu konstatierende Vorkommen eines Minimums in der Temperaturkurve bei Metallen hin, sowie auf den Zusammenhang zwischen der metallischen Leitung und der selektiven Absorption und der kontinuierlichen Lichtabsorption.

Bei vielen Stoffen ist nun bis zu einer gewissen Temperatur schon metallische Leitung vorhanden, und zu diesen gehören insbesondere die von KÖNIGSBERGER<sup>3</sup> untersuchten Schwefelerze, Eisenglanz, Eisenoxyd, Titaneisen, bei anderen ist die Entscheidung, ob bei hohen Temperaturen Ionenleitung eintritt, nicht leicht möglich, da manche Stoffe, wie die Sulfide, früher dissoziieren, manche auch einen Schmelzpunkt haben, der höher als der des Platins ist.

KÖNIGSBERGER hat in seinem erwähnten Aufsatz weitere beachtenswerte Mitteilungen gebracht, z. B. über sehr interessante Be-

<sup>1</sup> Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochem. 15 (1909), 97.

<sup>3</sup> N. Jahrb. Mineralogie 1905 I, 406.

ziehungen zwischen Leitfähigkeit und Eigenschwingungen im Ultrarot, dann über den Zusammenhang zwischen der GröÙe der Dissoziationswärme, beziehungsweise der Affinität des negativen Elektrons zu einem Element und den chemischen Eigenschaften eines Elementes oder einer Verbindung. Alle diese Beziehungen sind allerdings doch noch durch das Experiment zu beweisen.

Ich möchte hier noch auf den Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz durch Kathoden- oder Radiumstrahlen und der elektrischen Leitfähigkeit hinweisen; die starke Phosphoreszenz gebenden Kristalle: Diamant, Rubin, Saphir, Kalkspat, Kunzit, Quarz, Wollastonit, Glas, Steinsalz, Apatit, Flussspat sind lauter Isolatoren, die keine Elektronenleitung zeigen, dagegen sind die nicht phosphoreszierenden: Bleiglanz, Pyrit, Zinnstein, dunkle Zinkblende, Magneteisen, Eisenglanz metallische Leiter.

Allerdings kann die Phosphoreszenz auch sekundär sein durch Beimengungen und Einschlüsse in Mineralien.

Die helle Zinkblende, welche durchsichtig ist, leitet bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Demnach sind es also die undurchsichtigen Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur leiten, an denen Elektronenleitung sichergestellt ist. Da a priori keine Entscheidung möglich ist, müssen die Experimentaluntersuchungen entscheiden, namentlich in bezug auf die halbmolekularen Körper.

KÖNIGSBERGER rechnet aus theoretischen Gründen zu den Stoffen mit Elektronenleitung auch Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur Isolatoren sind, wie Quarz, Magnesiumoxyd und sogar Silikate, wie Adular. Ich glaube, daß aus dem Verhalten dieser Körper bei hoher Temperatur eher ihre elektrolytische Leitfähigkeit hervorgeht.

#### Untersuchungsmethode.

Die Messungen wurden von Dr. HEROLD und mir mit Wechselstrom mittels einer WHEATSTONESchen Brücke von Hartmann u. Braun durchgeführt; Schwierigkeiten bereitet der Kontakt. Die zu untersuchenden Kristallplatten, die frei von Sprüngen sein müssen, wurden vergoldet. Störend sind die Übergangswiderstände, die am besten, wenn auch nicht ganz, vermieden wurden, wenn man die vergoldeten Elektroden an der Kristallplatte durch Glimmerplatten anpreßt, welche in einem Kaolintrog stecken (vgl. S. 3 meiner Abhandlung über Leitfähigkeit fester Silikate);<sup>1</sup> insbesondere wenn

<sup>1</sup> *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 117 (1908), 847.

man zuerst eine Erhitzung bis ca.  $1000^{\circ}$  vornimmt, weil dann durch die Ausdehnung des Glimmers die Platinelektroden fest an die Flächen der Kristallplatte angepresst wurden. Die Werte, die man bei einer zweiten Erhitzung erhält, sind dann viel genauer als bei der ersten, sie fallen demgemäß auch kleiner aus. Dies ist aber natürlich nur dann anwendbar, wenn nicht bei höheren Temperaturen Zersetzung eintritt. Wo dies, wie bei Granat, Magnetit, der Fall ist, muß man die Werte der ersten Erhitzung verwenden oder darf überhaupt nicht stark erhitzen und dann ist es besser, die Kristallplatte in eine Schraube einzupressen. Ich habe durch die Gefälligkeit der Firma Krupp in Berndorf eine solche Schraube aus Nickel anfertigen lassen können und dieselbe in einigen Fällen verwendet; nur hat jede Schraube den Übelstand, daß die Kristallplatten leichter brechen als bei der Einspannung in den Kaolintrog, bei welcher sich das Anpressen von selbst bei steigender Temperatur vollzieht. (Um Oxydationen zu verhindern, kann man den Versuch auch in einer Stickstoffatmosphäre vornehmen.) Die Erhitzung erfolgte in einem Heräusofen.

#### Messung der Polarisation.

Das wichtigste Kriterium für die Frage, ob Ionen- oder Elektronenleitung vorliegt, ist die Messung der Polarisation.

Der Vorgang bei der Messung des Polarisationsstromes ist folgender: Es wird durch die Mineralplatte im allgemeinen 5 Minuten lang ein Ladestrom geschickt, dann dieser Stromkreis geöffnet und die Zelle durch ein im Nebenschluß geschaltetes EDELMANN'Sches Drehspulenspiegelgalvanometer entladen. Im Hauptschluß entspricht einem Ausschlag von 1 mm ein Strom von  $2.1 \times 10^{-6}$  Milliampere; da der innere Widerstand des Galvanometers  $507 \Omega$  beträgt, entsprechen, wenn der Widerstand der Abzweigung 0.1, 0.5 oder  $1.5 \Omega$  groß gewählt wird, einem Ausschlag von 1 mm bzw. 0.01065, 0.00213 oder 0.00071 Milliampere.

Als Stromquelle für den Ladestrom wurde im allgemeinen eine Akkumulatorenbatterie, in vereinzelt Fällen der Straßensstrom (220 Volt) benutzt.

Bei dem großen Widerstand der Zelle gingen immer nur einige Milliampere durch, welcher Strom an einem Amperemeter von Siemens & Halske abgelesen wurde, an dem einem Teilstrich von ungefähr 1 mm ein Milliampere entspricht.

Zur graphischen Darstellung benutze ich die Formel<sup>1</sup>

$$\log W = \frac{v'}{T} + C$$

worin  $W$  der spezifische Widerstand  $C = \log W_{\infty}$  und  $v'$  eine Wärmegröße ist. Zur graphischen Darstellung sind  $W$  auf der Ordinatenachse,  $\frac{1}{T}$  (in absoluter Zählung) auf der Abszissenachse aufzutragen. Man erhält in den meisten Fällen eine gerade, oder wenigstens eine annähernd gerade Linie.

#### Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ).

Baryt ist schon früher untersucht worden, aber nicht bis zu hohen Temperaturen. Ich habe die Kurve zwischen 800 und 1350° festgestellt, wobei die Widerstände von 190.000 bis 3200 Ohm herabfallen. Der Polarisationsstrom ist schon bei 1200° bemerkbar. Bei 1300° ergab sich für denselben eine Spannung von 1.1 Volt, bei 1350° war sie ca. 3 Volt, doch ist mehr als die Hälfte auf Rechnung des Thermostromes zu setzen. Die wichtigsten Zahlen sind:

900°	101.000 Ohm
1000°	40.000 „
1100°	18.500 „
1200°	9.000 „
1350°	3.200 „

Die verwandte Platte war parallel der Vertikalachse geschnitten.

#### Chrysoberyll ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ).

Die Zahlen sind für einen Chrysoberyll von Ceylon:

800°	41.000 Ohm
900°	37.600 „
1000°	33.290 „
1100°	20.860 „
1200°	16.450 „
1310°	9.600 „
1370°	8.520 „

Polarisation ist bis zu dieser Temperatur nicht mit Sicherheit nachzuweisen, da der geringe Ausschlag zum größten Teil Thermo-

<sup>1</sup> Aus der VAN'T HOFFSchen Formel von RASCH und HINRICHSSEN abgeleitet.

strömen, Peltiereffekt zuzuschreiben ist, indessen wäre es nicht ausgeschlossen, daß bei noch höheren Temperaturen Polarisation eintritt; der Schmelzpunkt dieses Stoffes ist sehr hoch, über dem des Platins gelegen.

#### Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ ).

Der Zinnstein von Schlaggenwald zeigt dunkle Teile, die eine weit höhere Leitfähigkeit haben; es wurde eine Platte gewählt, welche nur einen sehr kleinen Einschluss des dunklen Teils enthielt. Die Versuche ergaben bei einer Platte parallel zur Achse:

Temp.	$\Omega$	Temp.	$\Omega$
360°	3550	1000°	9.8
500°	1060	1150°	1.7
600°	2510	1200°	1.2
700°	1050	1300°	0.96
800	102	1410°	0.85
900	29	1430°	0.85

Es zeigt also der Zinnstein schon bei 800° bedeutende Leitfähigkeit, von 1150° an ist die Änderung nur gering. Es ergab sich keine Polarisation, so daß also wahrscheinlich Elektronenleitung auftritt, wenn auch nicht ausgeschlossen ist, daß daneben auch elektrolytische Leitung vorkommt.

#### Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Eine Platte von weißem Saphir von Ceylon wurde bei 1330° erhitzt. Die Werte sind:

830°	140.000 Ohm
930°	40.000 „
1080°	13.800 „
1180°	7.500 „
1230°	5.600 „
1280°	11.300 „
1330°	3.300 „

Bei 1180° zeigt sich deutliche Polarisation etwa entsprechend 0.240, bei 1330° war bei einem Ladungsstrom von 1 m/A. der Ausschlag 54 m/A., entsprechend 0.28 Volt. Da der Schmelzpunkt des Saphirs etwa 1800° ist und die Schmelze bekanntlich stark leitend ist, so ist wohl schon bei 1330° Elektrolyse wahrscheinlich.

Trägt man den  $\log W$  als Ordinatenachse,  $\frac{1}{T}$  auf der Abszissenachse auf, so erhält man für die Temperatur-Widerstandskurve eine gerade Linie.

### Quarz.

Ich habe eine große Anzahl von Quarzplatten untersucht, sowohl senkrecht zur Achse, als auch parallel dazu. Erstere zeigen, wie schon WARBURG gezeigt hat, bedeutende Leitfähigkeit, die aber auf Rechnung von Einschlüssen, wahrscheinlich von Natriumsilikat zu schreiben ist.

Ich habe nun auch bei Platten parallel der Achse Leitfähigkeit gefunden, wenn diese auch bedeutend schwächer ist.

Ganz merkwürdig war das Resultat bei einem Quarz senkrecht zur Achse; die Leitfähigkeit von anfangs 10.200 Ohm bei 505° fällt bis auf 2800 Ohm zwischen 730—780°, steigt dann kontinuierlich auf 52.500 Ohm bei 980°, um dann schnell und regelmässig abzufallen; bei 1180° ist sie 7.540 Ohm, bei 1305° nur noch 1.860 Ohm. Dabei zeigt der Quarz nach den Polarisationsversuchen stets eine durch Elektrolyse bewirkte Erhöhung des Widerstandes. Der Polarisationsstrom zeigt bei 1180° eine Spannung von 0.31 Volt. Jenes Minimum zwischen 730—780° dürfte auf die Elektrolyse des Natriumsilikats zurückzuführen sein; 780° ist auch der Siedepunkt des Natriums. Bei höherer Temperatur zeigt sich dann die eigentliche Leitfähigkeit des Quarzes, welche mit der Temperatur fällt.

Bei den Quarzen, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind, die also parallel zu dieser Richtung mit Natriumsilikat gefüllte Kanälchen haben, ist der verhältnismässig geringe Widerstand zum gröfseren Teile durch die Einschlüsse hervorgerufen. Bei den parallel zur Achse geschnittenen Quarzen ist der Widerstand beträchtlich höher. Eine solche Quarzplatte zeigt folgendes:

920°	101.100	1250°	5.748
1020°	61.420	1290°	4.900
1140°	16.596	1305°	4.084
1220°	7.543		

Der Polarisationsausschlag ist hier sehr gering, er wird bei Temperaturerhöhung beträchtlicher.

### Silikate.

Interessant ist der Topas,  $\text{Al}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{25}\text{F}_{10}$  (von Sibirien), der jedoch schon unter  $1250^\circ$  sich verändert.

Die wichtigsten Zahlen sind folgende:

880°	190.000 Ohm
980°	116.000 „
1180°	11.050 „
1280°	3.100 „
1350°	2.000 „

Bei  $1180^\circ$  ergibt der Polarisationsversuch einen Strom von 0.036 m/A., beziehungsweise 0.13 Volt, bei  $1330^\circ$ , 0.1 m/A. entsprechend 0.21 Volt.

Wenn man  $\frac{1}{T}$  auf der Abszisse,  $\log W$  auf der Ordinate aufträgt, erhält man auch hier eine gerade Linie.

Orientalischer Almandingranat gibt folgende Zahlen: für  $610^\circ$  9230 Ohm, für  $800^\circ$  820 Ohm, für  $900^\circ$  970 Ohm, für  $1000^\circ$  500 Ohm, also verhältnismäßig geringe Werte; bei der Temperatur von  $900^\circ$  tritt eine chemische Veränderung ein, daher dann auch der Widerstand nicht mehr regelmässig abfällt, wenn die Temperatur erhöht wird.

### Wolframit.

Dieser Körper gehört seinen optischen Eigenschaften nach zu den metallischen Stoffen, es könnte daher auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie auch metallische Leitfähigkeit erwartet werden, indessen hätte man andererseits auch vermuten können, daß ein Salz wie  $\text{FeWO}_4$  elektrolytische Leitfähigkeit zeige, und war daher die Untersuchung notwendig. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist Wolframit schon bei  $50^\circ$  etwas leitend und bei  $500^\circ$  ist die Leitfähigkeit sehr groß. Zwischen  $500$  und  $650^\circ$  ist die Kurve unregelmässig, dann sind sie von  $1000^\circ$  an ziemlich parallel der Abszissenachse. Diese Zahlen sind:

Temp.	$\Omega$	Temp.	$\Omega$
50°	11.050	700°	6.8
150°	690	780°	4.9
300°	110	900°	2.4
400°	43.8	1000°	2.19
500°	20.7	1050°	0.97
600°	11.7	1100°	0.83

Es wurden mehrere Polarisationsversuche bei  $500^{\circ}$  und bei  $1050^{\circ}$  gemacht; der Ausschlag geht sofort zurück; ob dies infolge eines sehr hohen Reststromes geschieht, oder ob etwa nur Peltierströme vorkommen, kann ich nicht entscheiden. Jedenfalls ist bei niedrigeren Temperaturen Elektronenleitung allein vorhanden.

### Magneteisen.

Nur anhangsweise wurde auch Magneteisen von Pfitsch untersucht, doch sind wegen der hohen metallischen Leitfähigkeit die Zahlen nur approximative, da ich bei meiner Methode ja nur Körper von geringer Leitfähigkeit im Auge hatte. Die Kurve ist daher nicht ganz regelmässig, immerhin gibt sie von  $15^{\circ}$ , wo der Widerstand 1.198 Ohm betrug bis  $1150^{\circ}$ , wo 0.694 Ohm gefunden wurde, sinkende Werte. Zwischen  $500$ — $600^{\circ}$  entstehen Unregelmässigkeiten und undeutliches Tonminimum. KÖNIGSBERGER hat genauere Messungen angestellt, da seine Methode gerade für metallisch leitende Körper eingerichtet ist, er fand einen Minimalpunkt, und ferner ist von  $580^{\circ}$  an eine molekulare Veränderung eingetreten.<sup>1</sup>

Bei meiner Untersuchungsmethode ist es nicht möglich, so kleine Unterschiede gebührend hervorzuheben; es wäre aber auch nötig, im Stickstoffstrom bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit zu untersuchen, um so mehr als HASSLINGER bei künstlichem Eisenoxyduloxyd bei höheren Temperaturen Ionenleitung zu finden glaubte. Polarisation konnte ich ebensowenig wie KÖNIGSBERGER beobachten.

Man kann die Kristalle in folgende Gruppen einteilen: A. In solche, bei welchen bei gewöhnlicher Temperatur und wohl bei allen Temperaturen Elektronenleitung ohne gleichzeitige Ionenleitung auftritt; zu diesen gehören Bleiglanz, Eisenglanz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Magneteisen, Pyrit, welche aber vielleicht doch bei hoher Temperatur noch Ionenleitung zeigen kann.<sup>2</sup> B. Kristalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur Isolatoren sind, die aber bei Temperaturen von  $400$  bis  $500^{\circ}$  metallisch leiten: Molybdänglanz, Antimonglanz,<sup>2</sup> Fahlerz,

<sup>1</sup> *Ann. d. Phys.* **32** (1910), 206.

<sup>2</sup> Bei Antimonglanz ist eine mittlere Stellung zwischen A und B wahrnehmbar. Bei letzterem ergibt sich nach den letzten Untersuchungen von

Zinkblende, Wolframit. C. Stoffe, wie Chrysoberyll, Zinnstein, bei denen Polarisation nicht sicher ist, die aber bei hoher Temperatur vielleicht beide Arten der Leitung haben. Zu diesen gehört wohl auch der Quarz.

D. Endlich gibt es Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur Isolatoren sind, die aber bei hohen Temperaturen gute elektrolytische Leiter sind und merkliche Polarisation zeigen: Saphir, die Silikate, Baryt.

Bei vielen Stoffen, insbesondere bei Silikaten und sich ähnlich verhaltenden Stoffen zeigt sich auch im flüssigen Zustande nur geringe Polarisation, so zeigt flüssiger Kalkfeldspat (Labradorit) nur eine Polarisationsspannung von 0.33 Volt bei einem Widerstande von  $164 \Omega$ , sie ist also noch geringer als bei festen Körpern, von denen z. B. Baryt und Saphir größeren Widerstand, aber auch größere Polarisationsspannung zeigten. Sehr lehrreich ist auch der Natronfeldspat  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , bei welchem die Leitfähigkeit im festen und flüssigen Zustand nicht stark verschieden ist, da sie sich wie 1:2 verhalten. Es wäre notwendig, die Kurven von Chrysoberyll, Quarz, Zinnstein bis zu dem flüssigen Zustand zu verfolgen, um zu entscheiden, ob Ionenbildung stattfindet, dies ist aber wegen ihres hohen Schmelzpunktes, der so hoch wie der des Platins oder diesen übersteigt, nicht möglich.

Bei Quarz halte ich die Frage nach der Natur seiner Leitung noch nicht für entschieden, es ist aber immerhin leicht möglich, daß er aufer der durch Einschlüsse von Flüssigkeit bedingten Leitfähigkeit, auch noch eine eigene elektrolytische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen besitzt.

Die Untersuchungen der Leitfähigkeit sind für die Frage nach der Natur des festen Zustandes wichtig, über welche wir ja so wenig wissen. Die Polymorphie hängt wahrscheinlich mit der Leitfähigkeit zusammen. Die bei höherer Temperatur stabile Form hat die höhere Leitfähigkeit. Das Raumgitter, in dem anfangs die Kationen festgelegt waren, wird bei erhöhter Temperatur sich verändern und die Kationen werden eine andere Lage einnehmen, welche dann größere Wanderung der Kationen gestattet. Die Raumgitteränderung geht Hand in Hand mit dem Beweglichwerden vorher festgelegter

---

KÖNIGSBERGER und SCHILLING (l. c., 1910), das der natürliche Antimonit zu den schlechten Leitern gehört also zu B, während der umgeschmolzene zu den guten Leitern A gehört.

Ionen. Bei Isolatoren werden zunächst Kationen wie Anionen im Raumgitter festgelegt sein; es ist dies wahrscheinlicher als die Annahme, daß die Atome selbst im Raumgitter verteilt sind. Bei Metallen könnte man sich das Raumgitter mit positiven Atomresten besetzt denken, während das negative Elektron beweglich ist. Die meisten Kristalle sind Isolatoren, in denen bei gewöhnlicher Temperatur die Anionen und Kationen festgelegt sind; bei Temperaturerhöhung beginnt das Kation größere Schwingungen auszuführen und schliesslich tritt in der Nähe des Schmelzpunktes Wanderung ein.

*Wien, Mineralogisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1910.

---

## Über das Scandium.

### 2. Mitteilung.<sup>1</sup>

Von

R. J. MEYER und HERBERT WINTER.

#### Vorkommen und Reindarstellung.

In der ersten Mitteilung über Scandium wurden im Anschluß an die spektrographischen Studien von G. EBERHARD<sup>2</sup> neue Methoden beschrieben, die zur Abscheidung des Scandiums aus dem Wolframit des sächsischen Erzgebirges geführt hatten. Diese Methoden gründen sich im wesentlichen auf die Unlöslichkeit des Scandiumfluorids bei Gegenwart von freier Mineralsäure und ferner auf die Fällbarkeit des Scandiums mit Natriumthiosulfat.<sup>3</sup> Als Ausgangsmaterial dienen hierbei die in der Hauptsache aus Eisen- und Manganoxyd bestehenden Rückstände, die nach dem Auskochen des alkalischen Aufschlusses des Wolframits ungelöst zurückbleiben. Löst man dieses Oxydgemenge in Salzsäure, so daß eine annähernd neutrale Lösung entsteht, so kann man aus dieser Lösung die im Wolframit enthaltenen seltenen Erden mittels eines großen Überschusses von Oxalsäure fällen. Der Niederschlag enthält außerdem Mangan-, Calcium-, Eisen- und Bleioxalat. Zur weiteren Reinigung wird dieses an Scandium angereicherte Produkt in saurer Lösung mit Flußsäure gefällt. Eine zweite wesentlich einfachere Methode beruht auf der direkten Fällung der salzsauren Lösung des ursprünglichen Oxydgemenges mit Natriumsilikofluorid. Dieses Verfahren hat sich auch bei wiederholten neuen Darstellungen des Scandiums aus Wolframitrückständen als sehr zweckmäfsig erwiesen. Die Kieselflußsäure scheidet von vornherein die Erde in sehr reinem Zustande ab und ihre Anwendung ist darum stets dann der kombinierten Oxalsäure-Flußsäuremethode vorzuziehen, wenn es sich nur darum handelt, das Scandium allein zu gewinnen. Will

<sup>1</sup> 1. Mitteilung, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 134 ff.

<sup>2</sup> G. EBERHARD, *Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wissensch.* **38** (1908), 851.

<sup>3</sup> Siehe auch die D.R.P. 202523 und 208355, Klasse 40 a, Gruppe 51.

man dagegen die Gesamterden des Wolframits studieren, so ist die Abscheidung mit Oxalsäure unerläßlich. Wir haben nun neuerdings der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der im Wolframit enthaltenen Erden unsere besondere Aufmerksamkeit zugewandt und sind zu dem Resultate gelangt, daß der relative Gehalt derselben an Scandiumoxyd doch nicht so hoch ist wie zuerst mangels genügender Übersicht über diese Verhältnisse angenommen wurde.

Zur näheren Untersuchung diene ein Rohscandiumoxyd, das nur durch wiederholte Oxalsäurefällungen aus der Lösung der Oxydrückstände gewonnen worden war, das also sämtliche seltene Erden des Wolframits enthalten mußte. Es war dies ein gelbliches Pulver, dessen Lösung in Salzsäure bei der spektroskopischen Prüfung die Hauptbanden des Didyms nur recht schwach erkennen liefs. Dementsprechend war auch die Cerreaktion schwach. Dagegen traten die Banden der Erbinerden ziemlich stark hervor. Man hat es also mit einem Erdgemische zu tun, das im wesentlichen aus Yttererden besteht.

Die Aufnahme und Untersuchung des Bogenspektrogramms durch Prof. G. EBERHARD<sup>1</sup> ergab, daß neben Scandium das Yttrium Hauptbestandteil ist. Fällt man nun das Scandium mit Natriumthiosulfat aus der Lösung dieser Erden aus, so erhält man aus dem Thiosulfatniederschlag ein rein weißes Oxyd, in dem neben der Gesamtmenge des Scandiums die kleinen Mengen Thorium, die die Roherden enthalten, stark angereichert sind, während sich im Filtrate die nicht mit Thiosulfat abscheidbaren Cerit- und Yttererden befinden. Diese Scheidung ist eine fast quantitative, wovon wir uns wiederholt überzeugt haben. Im Filtrat bleibt keine Spur Scandium zurück; der Niederschlag enthält nur noch sehr geringe Mengen von Yttererden, die durch wiederholte Fällung mit Thiosulfat beseitigt werden können.<sup>2</sup> Bei der quantitativen Ausführung dieser Scheidung ergaben 44 g Roherden genau 22 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (mit kleinen Mengen  $\text{ThO}_2$ ) und 17 g Yttererden, der Rest von 5 g bestand aus Fe, Mn, Ca, Pb usw.; sieht man von diesen „Nicht-Seltenen Erden“ ab, so besteht hiernach das Erdgemisch des Wolframits von Zinnwald aus

<sup>1</sup> Wie den ersten, so hat Herr Prof. Dr. G. EBERHARD vom Astrophysikalischen Observatorium in Potsdam auch diesen zweiten Teil der Untersuchung durch seine stets bereite, lebenswürdige Beihilfe sehr wesentlich gefördert, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte. R. J. MEYER.

<sup>2</sup> Vgl. S. 147—149 der ersten Abhandlung.

56.4%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und 43.6% anderen seltenen Erden. Viel reicher an Scandium ist dagegen das durch direkte Fällung mit Natriumsilikofluorid gewonnene Oxydgemenge. Zu seiner Untersuchung wurden 48 g des fast rein weissen Produktes in Chlorid übergeführt und mit Natriumthiosulfat gefällt. Im Filtrat blieben 3.2 g Yttererden gelöst. Hiernach enthielt das Oxyd aus der Silikofluoridfällung 93.3%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und 6.7% andere Erden.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die quantitative Analyse des Zinnwalder Wolframits mitgeteilt. Das Material bestand aus schwarzen glänzenden Stücken mit einzelnen Kristallflächen; es wurde für die Analyse sorgfältig mit der Lupe ausgesucht:

Wolframit von Zinnwald:

$\text{WO}_3$	75.41 %	—
$\text{FeO}$	9.34	9.36 %
$\text{MnO}$	14.00	14.15
$\text{PbO} + \text{SnO}_2$	0.18	0.35
$\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	0.50	0.47
$\text{CaO}$	0.55	0.70
Seltene Erden	0.15	0.15

Summa: 100.13 %

Hiernach würde der Gehalt des Zinnwalder Wolframits an reiner Scandinerde etwa 0.1% betragen. Einen weiteren Fundort für scandiumhaltigen Wolframit bildet die Kupfergrube Sadisdorf bei Schmiedeberg im Erzgebirge.<sup>1</sup> Der Wolframit dieser Herkunft unterscheidet sich von dem Zinnwald-Altenberger dadurch, daß das Verhältnis von Eisen zu Mangan das umgekehrte ist. Die zur Verfügung stehende Probe war nur schwer von akzessorischen Bestandteilen vollständig zu trennen. Nicht ganz sorgfältig ausgesuchte Stücke ergaben bei der Analyse nur etwa 70% Wolframsäure, dagegen 2—2.3% Titan-, Niob- und Tantalsäure, etwas Molybdänsäure und nicht unerhebliche Mengen an Calciumphosphat. Der Gehalt des Sadisdorfer Wolframits an seltenen Erden ist etwas höher, als der des Zinnwalder; es wurden 0.2% gefunden. Der Scandiumgehalt dürfte annähernd derselbe sein; aber die aus dem Sadisdorfer Mineral mit Kieselfluornatrium und Thiosulfat isolierte Erde enthält mehr Thoriumoxyd, wie auch die spektrographische Prüfung zeigt. Die folgende Analyse bezieht sich auf eine möglichst sorgfältig ausgesuchte Probe.

<sup>1</sup> EBERHARD, Über die weite Verbreitung des Scandiums auf der Erde II. *Sitzungsber. der Kgl. Preuß. Akad.* 22 (1910), 404 (21. April).

Wolframit von Sadisdorf:

WO <sub>3</sub>	73.47 %
TiO <sub>2</sub> (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.63
PbO + SnO <sub>2</sub>	0.47
FeO	15.13
MnO	9.81
CaO	0.54
Seltene Erden	0.20

---

Summa: 100.25 %

Was die Zusammensetzung der für die Darstellung des Scandiums dienenden Oxydrückstände der Wolframfabriken betrifft, so haben wir wiederholt die Erfahrung gemacht, daß in ihnen ganz konstant 0.3% Scandiumoxyd (einschließlich geringer Mengen Thoriumoxyd) enthalten sind, sofern dieselben überhaupt aus einigermaßen reinem Erz (Stuferz) gewonnen wurden. Die Rückstände aus unreineren „Schlich“- und „Setzerzen“ dagegen sind meist, entsprechend dem geringeren Gehalt dieser Ausgangsmaterialien an Wolframsäure, auch bedeutend ärmer an Scandium. So ergab z. B. eine Zinnwalder Wolframitprobe mit 50% WO<sub>3</sub> nur 0.04% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Gegensatz hierzu aber haben wir vereinzelt andere, angeblich von Schlich- und Setzerzen stammende Rückstände kennen gelernt, die den normalen Gehalt von 0.3% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besaßen. Es scheint also der wechselnde Gehalt dieser Produkte mit Zufälligkeiten der Ursprungslokalität und auch wohl mit der Art der Aufbereitung und Verarbeitung zusammenzuhängen. Eine Prüfung auf die Brauchbarkeit solcher Materialien für die Verarbeitung auf Scandium läßt sich übrigens ziemlich schnell durch Kochen der salzsauren Lösung von 100 g der Rückstände mit Natriumsilikofluorid, Zersetzen des erhaltenen Niederschlages mit Schwefelsäure und Fällung der Lösung des Sulfatrückstandes mit Ammoniak bewerkstelligen. Das aus dem Hydroxyd resp. Oxalat erhaltene farblose Oxyd soll bei guter Qualität des verarbeiteten Produktes nicht unter 0.3 g wiegen.

Wie EBERHARD nachwies ist außer gewissen Wolframiten des Erzgebirges auch der mit ihnen vergesellschaftete Zinnstein stark scandiumhaltig. Wir haben bisher dieses Mineral selbst noch nicht untersucht, haben uns dagegen etwas eingehender mit den Zinnschlacken beschäftigt, die von den Jahrhunderte alten Halden ehemaliger erzgebirgischer Zinnwerke stammen. In der aus Zinnwalder Erzen bei ihrer Verhüttung abfallenden Schlacke wurden nur die wichtigeren Bestandteile analytisch bestimmt. Über die

Art der Verhüttung in früheren Jahrhunderten finden sich historische Angaben in der Inaugural-Dissertation von H. WINTER: „Vorkommen und Reindarstellung des Sandiums“, Berlin 1910, in der auch nähere Angaben über den Gang der Analyse der Wolframite und der Zinnschlacken gemacht werden.

Zinnschlacke von Zinnwald.

Sn (met.)	6.5 %	} 13.2 % met. Zinn
SnO <sub>2</sub>	8.6	
SiO <sub>2</sub>	16.0	
WO <sub>3</sub>	30.0	
FeO	18.4	
MnO	9.0	

Der Rest der Bestandteile besteht hauptsächlich aus Calciumphosphat, das aus den Zuschlägen stammt. Zur Bestimmung des Scandiumgehaltes wurde die Schlacke mit Soda im Eisentiegel aufgeschlossen und nach Abscheidung der Kiesel- und der Wolframsäure mit Salzsäure wurden die Erden mit Oxalsäure oder auch mit Natriumsilikofluorid gefällt und dann noch durch eine Thio-sulfatfällung gereinigt. Hiernach ergab sich bei zwei verschiedenen Schlacken übereinstimmend ein Gehalt von 0.09% Scandiumoxyd, also etwa derselbe Gehalt wie in den Wolframiten. Wie unrationell in früheren Zeiten die Verhüttung der Zinnerze im Erzgebirge gehandhabt wurde, zeigt der hohe Zinngehalt der Schlacken.

Durch die Abhandlungen von Sir WILLIAM CROOKES<sup>1</sup> wurde weiterhin unsere Aufmerksamkeit auf den finnischen Wiikit gelenkt, der über 1% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten soll. Dieses Mineral dürfte der angegebenen Zusammensetzung nach verwandt mit den Euxeniten sein, die auch in ihren norwegischen Vorkommen bis zu 0.06% Scandinerde enthalten sollen, wie erst jüngst HAUSER und WIRTH<sup>2</sup> angegeben haben. Eine Untersuchung des Wiikits, von dem wir 500 g durch Vermittlung von Herrn A. H. PETRA in Helsingfors erhielten, hatte das überraschende Ergebnis, daß Scandium in ihm überhaupt kaum nachzuweisen war. In naher Übereinstimmung mit CROOKES fanden wir zwar, nach Abscheidung der Metallsäuren (TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und der Kieselsäure etwa 13% seltene Erden, nämlich 9% Cerit- und Yttererden und 4% Thoriumoxyd, doch konnte in

<sup>1</sup> CROOKES, *Proc. Roy. Soc.*, Ser. A, 80, Nr. A 541 (1908), S. 516; ausführlich in *Philos. Transact. Roy. Soc. London*, Ser. A, 208 (1908). Übersetzt in *Z. anorg. Chem.* 61 (1909), 349.

<sup>2</sup> HAUSER und WIRTH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 4445.

dem mit Thiosulfat fällbaren Anteile mit Sicherheit Scandium nicht gefunden werden. Auch die spektrographische Prüfung der Erden ergab nur einen geringen Scandiumgehalt.<sup>1</sup> Auf unsere Anfrage teilte uns dann Sir WILLIAM CROOKES freundlichst mit, daß der Vorrat an scandiumhaltigem Wiikit an der für seine Zwecke ausgebeuteten Fundstelle in Finnland erschöpft sei. Wie aber aus den neueren Untersuchungen von EBERHARD<sup>1</sup> hervorgeht, figurieren offenbar unter dem Namen „Wiikit“ verschiedene in Aussehen und Färbung voneinander abweichende Mineralien, deren chemische Natur noch nicht genügend bekannt ist und die vielleicht verschiedenen Spezies angehören. Sie finden sich sämtlich in Finnland am nördlichen Ufer des Ladogasees im Kirchspiele Impilaks und zwar sind die beiden Hauptfundorte die Insel Lokansaari und Nuoliniemi<sup>2</sup> an der Küste. Unter den von EBERHARD spektrographisch untersuchten Proben dieser Mineralien (Nr. 647—656) finden sich solche mit offenbar bedeutendem Scandiumgehalt. Es wird von Interesse sein dieselben analytisch zu untersuchen, um ein Urteil über ihren chemischen Charakter und ihre gegenseitigen Beziehungen zu gewinnen.

#### Reindarstellung des Scandiums. Trennung von Thorium.

Durch Anwendung der in der ersten Mitteilung beschriebenen Trennungs- und Reinigungsmethoden gelangte man zu einem Rohscandium, dessen Atomgewicht etwa bei 46 lag. Das Resultat der spektrographischen und der chemischen Prüfung ergab unzweideutig, daß von Beimengungen bekannter Art nur noch Thorium zugegen war. Wiederholte Versuche haben uns bestätigt, daß die durch Kieselfluornatrium gefällte und dann mit Natriumthiosulfat mehrfach gereinigte Erde keine fremden Yttererden mehr enthält; im Bogenspektrum ist weder Yttrium noch Ytterbium nachweisbar. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerter als gerade die Ytterbinde der Scandinerde bei der von NILSON, CLEVE und CROOKES benutzten Methode der fraktionierten Zersetzung der Nitrate mit äußerster Hartnäckigkeit bis in die letzten Fraktionen hinein anhaftet, was im Hinblick auf den sehr geringen Basizitätsunterschied

<sup>1</sup> Siehe EBERHARD, *Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad.* **22** (1910), 413, Nr. 657 der untersuchten Mineralien.

<sup>2</sup> Bulletin de la Commission Géologique de Finlande. Helsingfors 1907. Nr. 19, „Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See von OTTO TRÜSTEDT. Beigegeben ist eine geologische Karte 1:40 000.

der beiden Erden durchaus verständlich ist. — Die noch zu lösende Aufgabe bestand also in der Trennung des Thoriums vom Scandium. Am Schlusse der ersten Mitteilung ist bereits auf die schwierige Ausführbarkeit dieser Trennung hingewiesen worden. Schon in qualitativer Beziehung zeigt das Thorium bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Scandium gewisse Abweichungen von seinem normalen Verhalten. So ist es z. B. nicht möglich, das Thorium aus thoriumhaltigem Scandium in neutraler Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd auszufällen, eine Reaktion, die sonst eine quantitative Scheidung des Thoriums von anderen Erden ermöglicht. Wir haben durch synthetische Versuche festgestellt, daß der Betrag an beigemengtem Thoriumsalz schon ein sehr erheblicher sein muß, damit überhaupt eine Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd auftritt. Diese Reaktionsbehinderung kann nur durch die ausgesprochene Neigung des Scandiums zur Bildung starker Komplexe erklärt werden. Wir haben schliesslich nur eine einzige Reaktion gefunden, die es gestattet, Thorium neben Scandium mit Sicherheit nachzuweisen; sie beruht auf der Einwirkung von Jodsäure in stark saurer Lösung:<sup>1</sup> Man versetzt die schwefelsaure oder salpetersaure Lösung mit einem Überschusse von Jodsäure in Salpetersäure. Gleichzeitig ausgeschiedenes Scandiumjodat löst sich wieder auf, wenn man genügend Säure zusetzt, während das sehr schwer lösliche Thoriumjodat auch bei einem sehr grossen Säureüberschusse ausgelöst bleibt. Abgesehen hiervon verraten sich selbst sehr geringe Mengen von Thorium im Scandium dadurch, daß die neutrale Lösung des Chlorids, wenn man sie stark verdünnt, sich durch Ausscheidung von Thoriumoxychlorid nach einiger Zeit trübt, während thoriumfreie Lösungen klar bleiben.

Im folgenden teilen wir die Versuche mit, die zur Scheidung des Thoriums vom Scandium unternommen wurden.

Das Ausgangsmaterial für diese Versuche bestand aus etwa 70 g Scandiumoxyd von einem mittleren Atomgewicht<sup>2</sup> von 48.0.

<sup>1</sup> Siehe R. J. MEYER und M. SPETER, *Chem. Ztg.* 1910, Nr. 35.

<sup>2</sup> Die Atomgewichtsbestimmung wurde durch Analyse des Sulfats sowie der des Oxalats ausgeführt. Die so gewonnene Zahl entspricht aber nicht der tatsächlichen Zusammensetzung des Materials. Bei der Berechnung aus  $R_2O_3 : 3SO_3$  resp.  $R_2O_3 : 3C_2O_3$  bleibt nämlich die Tatsache unberücksichtigt, daß die Hauptverunreinigung aus einem vierwertigen Element, dem Thorium, besteht. Ausserdem sind aber die Atomgewichtsbestimmungen an thoriumhaltigem Scandium, soweit sie aus dem Verhältnis  $R_2O_3 : 3SO_3$  abgeleitet sind, noch mit einem analytischen Fehler behaftet. Wie nämlich R. J. MEYER und A. GUMPERZ,

1. Versuch zur Trennung von Sc und Th durch Extraktion des geglühten Oxyds mit Chlorwasserstoffsäure. (Ausgangsmaterial  $R^{III} = 48.0$ .) Da scharf geglühtes Thoriumoxyd in Salzsäure fast unlöslich ist, während das geglühte Scandiumoxyd sich nach längerem Kochen auch in verdünnten Säuren vollständig löst, so lag es nahe, auf dieser Grundlage eine Trennung der beiden Elemente zu versuchen. Tatsächlich zeigte sich aber, daß beim Extrahieren des mit Thorium verunreinigten, stark auf dem Gebläse geglühten Scandiumoxyds schliesslich bei hinlänglich langem Kochen mit Säure das gesamte Oxyd in Lösung gebracht werden kann, was wahrscheinlich auf der Bildung einer Doppelverbindung  $Sc_2O_3-ThO_2$  beruht. Immerhin konnte man zeigen, daß, wenn man mit dem Kochen einhielt, bevor der letzte Rest des Oxyds gelöst war, in diesem das Thorium angereichert war, wie folgende Atomgewichtsbestimmung zeigt.

Es wurde das Oxyd ( $R = 48.0$ ) sehr hoch und lange geglüht und dann mit Salzsäure durch Kochen extrahiert, so daß ein ungelöster Rückstand blieb. Die Atomgewichtsbestimmung in dem aus der Lösung hergestellten Oxyd nach der Sulfatmethode ausgeführt, ergab:

$$R_2O_3 \ 1.1913; \quad R_2(SO_4)_3 \ 3.2090; \quad R^{III} \ 46.85.$$

Das Resultat zeigt, daß man auf diese Weise einen Teil des Thoriums herausschaffen kann. Die Methode dürfte aber, selbst wenn sie bei oft wiederholter Anwendung zum Ziele führt, was bezweifelt werden darf, zu umständlich und unsicher sein.

2. Versuch zur Trennung von Sc und Th mit Wasserstoffsuperoxyd (Ausgangsmaterial 48.0.) Wie erwähnt, lassen sich kleine Mengen Thorium durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd aus einer Scandiumlösung nicht in der sonst üblichen Weise ausfällen. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, der Scandiumlösung einen Überschufs von Thoriumnitrat von vornherein zuzusetzen, unter der Voraussetzung, daß dann bei Zusatz von Wasserstoff-

---

*Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 817, gezeigt haben, kann man das wasserfreie Thoriumsulfat durch Eindampfen einer schwefelsauren Lösung des Oxyds und Erhitzen des Rückstandes nicht mit Sicherheit neutral erhalten, so daß ein Teil des vorhandenen Thoriums als saures oder basisches Sulfat zugegen sein kann. Solche Bestimmungen geben daher kein ganz richtiges Bild von der wahren Zusammensetzung, sondern sie sind nur von Wert für die Kontrolle des Fortschreitens der Reinigungsoperationen.

superoxyd eine vollständige Fällung des Thoriums als Peroxydhydrat erfolgen werde. Dies ist aber nicht der Fall, wie der folgende Versuch zeigt: Es wurden etwa 2 g Scandiumoxyd in Salzsäure gelöst, worauf die durch Eindampfen neutral gemachte Chloridlösung mit so viel reinem Thoriumnitrat versetzt wurde, bis reines 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iges Wasserstoffoxyd (dargestellt aus Perhydrol-Kahlbaum) bei 60° einen starken Niederschlag von Superoxydhydrat ergab. Es wurde abfiltriert und nunmehr im Filtrat, welches der Voraussetzung nach frei von Thorium sein sollte, das Atomgewicht nach der Sulfatmethode bestimmt.

$$R_2O_3 \ 1.8929; \quad R_2(SO_4)_3 \ 5.0674; \quad R^{III} \ 47.55.$$

Das Atomgewicht war demnach nur um 0.45 Einheiten heruntergegangen. Das Verfahren erscheint also aussichtslos.

3. Versuch zur Trennung von Sc und Th mit Jodsäure (Ausgangsmaterial 47.55.) Das aus der Atomgewichtsbestimmung 2. stammende Oxyd wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf nach Zufügung noch einiger Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure soviel einer konzentrierten Lösung von Jodsäure zugesetzt wurde, bis ein Niederschlag erfolgte. Derselbe besteht im wesentlichen aus Thoriumjodat. Das Filtrat wurde mit schwefliger Säure reduziert, worauf die Lösung kochend mit Ammoniak gefällt wurde. Das Hydroxyd wurde mit siedendem Wasser sorgfältig jodfrei gewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und das Oxalat aus der Lösung ausgefällt. In dem durch Glühen aus dem Oxalat erhaltenen Oxyd wurde die folgende Atomgewichtsbestimmung ausgeführt:

$$R_2O_3 \ 1.2220; \quad R_2(SO_4)_3 \ 3.3221; \quad R^{III} \ 45.82.$$

Wie ersichtlich, hat man es hier mit einer recht wirksamen Methode zu tun, durch deren einmalige Anwendung das Atomgewicht des Materials von 47.55 auf 45.82 d. h. um 1.73 Einheiten erniedrigt wurde. Es ist sehr wohl möglich, daß die wiederholte Anwendung des Verfahrens zur vollständigen Eliminierung des Thoriums führen könnte. Die Versuche nach dieser Richtung wurden aber abgebrochen, weil wir inzwischen in der weiter unten zu beschreibenden Karbonatmethode ein einfacheres und absolut sicheres Mittel zur Herstellung größerer Mengen thoriumfreien Scandiums gefunden hatten.

4. Versuch zur Trennung von Sc und Th mit Ammoniumsulfat. (Ausgangsmaterial 47.55.) Die Schwerlöslichkeit des

Scandium-Kaliumsulfats in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung<sup>1</sup> liefs erwarten, dafs auch das entsprechende Ammoniumsalz sich ähnlich verhalten würde und da Thoriumammoniumsulfat verhältnismäfsig leicht löslich ist, so schien eine Trennung auf dieser Grundlage nicht ausgeschlossen. Immerhin war vorauszusehen, dafs eine vollständige Abscheidung des Thoriums erst durch wiederholte fraktionierte Fällungen zu erreichen sein würde. Fügt man der schwach schwefelsauren Lösung eines Scandiums Salzes Ammoniumsulfat im Überschusse zu, so scheidet sich das Doppelsalz kristallinisch ab. Die erste Fraktion wurde zu der folgenden Atomgewichtsbestimmung verwandt:

$$\text{R}_2\text{O}_3 \ 0.5245; \quad \text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \ 1.4171; \quad \text{R}^{\text{III}} \ 46.51.$$

Das Verfahren erscheint danach aussichtsreich, da seine vollständige Durchführung aber mit erheblichen Substanzverlusten verbunden ist, so wurde von einer Ausarbeitung abgesehen.

5. Versuch zur Trennung von Sc und Th durch Extraktion des Oxalats mit Salzsäure. Da das Thoriumoxalat von allen Oxalaten der seltenen Erden in Säuren am schwersten löslich ist, während Scandiumoxalat im Gegensatz hierzu die relativ grösste Löslichkeit in Säuren zeigt, so war mit einiger Sicherheit anzunehmen, dafs eine fraktionierte Fällung mit Oxalsäure oder eine systematisch geleitete Extraktion des Oxalats mit Salzsäure eine Trennung der beiden Erden verhältnismäfsig leicht hätte bewirken sollen. Es wurde zunächst zur Orientierung die Löslichkeit des Scandiumoxalats in Salzsäure verschiedener Konzentration beim Siedepunkt annähernd bestimmt.

Hierbei ergab sich, dafs eine 10%ige Salzsäure beim Siedepunkt 0.8, eine 20%ige 1.8% Oxalat löst.<sup>2</sup> Es wurde darauf mit 10 g Oxalat eine systematische Extraktion mit 20%iger Salzsäure vorgenommen, wobei man nach dem bekannten Schema der fraktionierten Kristallisation verfuhr. In dieser Weise wurden vier Fraktionsserien gebildet. Ein spektrographischer Vergleich des aus dem schwerst löslichen Anteile und des aus den letzten vereinigten Laugen isolierten Oxyds zeigte, dafs letzteres tatsächlich frei von Thorium war, dafs also das gewünschte Ziel durch die Extraktion erreicht war. Dementsprechend war das gesamte Thorium in den schwerer löslichen Fraktionen angereichert. Trotzdem erscheint die

<sup>1</sup> CROOKES, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 360.

<sup>2</sup> Bezogen auf das wasserhaltige Salz.

Anwendung des Verfahrens wegen seiner Umständlichkeit nicht zweckmäßig. Die Ausbeute an reinem Scandium ist dabei auch zu gering; man müßte wenigstens die fraktionierte Extraktion außerordentlich lange fortsetzen, um die Hauptmenge des Scandiums thoriumfrei in den leicht löslichen Fraktionen anzusammeln.

6. Versuch zur Trennung von Sc und Th durch fraktionierte Sublimation des wasserfreien Chlorids. In seiner berühmten Prognose des „Ekabors“ sprach MENDELEJEFF<sup>1</sup> auf Grund des periodischen Systems bereits die Ansicht aus, Scandiumchlorid müsse leichter flüchtig sein als die Chloride der anderen seltenen Erden. Dies trifft auch mit Bezug auf die Cerit- und Yttererden zu; das Thoriumchlorid gehört aber selbst zu den leichter flüchtigen Chloriden — es sublimiert im Chlorstrome zwischen 700 und 800<sup>02</sup> —, so daß eine Trennung des Scandiums und Thoriums auf dieser Grundlage nicht ohne weiteres ausführbar erschien. Da die Eigenschaften des wasserfreien Scandiumchlorids nur ungenügend bekannt sind, so seien hier einige Angaben über dasselbe beigelegt:

#### Wasserfreies Scandiumchlorid, $\text{ScCl}_3$ .

Zur Darstellung wurde die sehr bequeme und einfache Methode von MATIGNON und BOURION<sup>3</sup> benutzt, die auf der Einwirkung eines mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstromes auf das Oxyd beruht. Letzteres wurde im elektrischen Ofen von HERAEUS im Glas- oder Porzellanrohr erhitzt, wobei die Temperatur mit dem Pyrometer von LE CHATELIER gemessen wurde.

Die Umsetzung des Oxyds beginnt bei etwa 500<sup>0</sup> und ist sehr bald vollendet. Erhöht man die Temperatur, so beginnt das Chlorid in feinen durchsichtigen, flimmernden Blättchen zu sublimieren. Die Sublimationstemperatur liegt zwischen 800 und 850<sup>0</sup>, also etwas höher als die des Thoriumchlorids. Das Chlorid ist sehr stark hygroskopisch; es zerfließt schnell an der Luft; im Wasser löst es sich unter Zischen und Wärmeabgabe auf; die Lösung reagiert stark sauer. In absolut wasserfreiem Alkohol löst es sich nicht. Erhitzt man es an der Luft, so geht es in ein unlösliches Oxychlorid über, das gegen Säuren und Alkalien auch in der Hitze beständig ist.

<sup>1</sup> MENDELEJEFF, *Lieb. Ann.* 1871, Suppl. VIII, 198.

<sup>2</sup> R. J. MEYER und GUMPERZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 822. — V. WARTENBERG, *Z. f. Elektrochem.* 15 (1909), 866.

<sup>3</sup> MATIGNON und BOURION, *Compt. rend.* 138 (1904), 631.

Es wurden nun Sublimationsversuche mit thoriumhaltigem Scandium ( $R^{\text{III}} = 48.0$ ) ausgeführt, indem man das Oxyd in der angegebenen Weise chlorierte und dann bei etwa  $800^{\circ}$  einen Teil des gebildeten Chlorids absublimierte. Es gelingt hierbei das Thoriumchlorid vollständig in den leichter flüchtigen Anteil überzuführen. Die beiden Fraktionen wurden spektrographisch untersucht. Das Spektrogramm des Rückstandes war nach Professor EBERHARDS Mitteilung frei von Thoriumlinien, während das Sublimat selbst schwächere Thoriumlinien deutlich erkennen liefs und ausserdem Spuren von Blei, Kalk, Aluminium und Silicium wahrscheinlich aus dem Porzellan herrührend, aufwies.

Aufserdem wurde in dem thoriumfreien, schwerer flüchtigen Anteile das Atomgewicht durch Bestimmung des Verhältnisses  $R_2O_3 : 3 C_2O_3$  im Oxalat ausgeführt.

Titer der  $KMnO_4$ -Lösung: Im Liter 2.903 g  $KMnO_4$ .

Oxalat angew.	Oxyd durch Glühen	$KMnO_4$ verbr. ccm	$C_2O_3$ gef.	$Sc_2O_2$ %	$C_2O_3$ %	$R^{\text{III}}$
0.3675	0.1186	28.80	0.1882	32.27	50.55	44.94

Wie ersichtlich, haben wir es in der fraktionierten Sublimation des Chlorids mit einer sehr wirksamen Trennungsmethode zu tun. Das Atomgewicht sinkt nach einer Operation von 48 auf 45. Für die Verarbeitung gröfserer Mengen ist das Verfahren aber unbrauchbar, da es sehr viel Zeit erfordert und die Ausbeute an thoriumfreiem Scandium, entsprechend der Natur der Methode, unbefriedigend ist.

7. Endgültige Trennung von Sc und Th durch Überführung des Scandiums in Scandium-Natriumcarbonat. (Bearbeitet von M. Speter.) Die unter 1. bis 6. mitgeteilten Versuche eröffnen zwar eine Reihe von Möglichkeiten für die Abscheidung des Thoriums aus dem Scandium, für die Ausgestaltung einer vom technischen und ökonomischen Standpunkte aus befriedigenden Reindarstellungsmethode sind sie aber nicht verwertbar. Eine solche „Schlufsoperation“ sollte in bezug auf Einfachheit der Ausführung, Sicherheit des Erfolges und möglichste Vermeidung von Verlusten zum mindesten den zur Rohdarstellung dienenden Methoden, wie sie in der ersten Mitteilung beschrieben wurden, nicht nachstehen. Zu einem diesen Ansprüchen genügenden Ver-

fahren kamen wir auf Grund einer zufälligen Beobachtung. — Das Scandium teilt mit dem Thorium die Eigenschaft, daß seine Verbindungen unter Bildung von Komplexen in Alkalikarbonat löslich sind. Verdünnt man solche Lösungen hinreichend mit Wasser und erhitzt sie, so tritt infolge hydrolytischer Spaltung Abscheidung von basischen Karbonat oder Hydroxyd ein und zwar verhält sich bei äquivalenter Konzentration das Thorium schwächer basisch als das Scandium. Ein weiterer Unterschied besteht in der Löslichkeit der Scandium- und der Thoriumkarbonatkomplexe. Kocht man eine Lösung von Thoriumnatriumkarbonat in viel überschüssiger Soda ein, so kristallisiert zum Schlusse mit der Soda ein leicht lösliches Doppelsalz, das durch Wasser schon in der Kälte zersetzt wird. Bei gleicher Arbeitsweise scheidet sich dagegen beim Kochen einer Scandiumnatriumkarbonatlösung ein schwer lösliches kristallisiertes Scandiumdoppelsalz bei einer Konzentration ab, bei der das Thoriumsalz vollständig gelöst bleibt. Dieses Verhalten führte zu einer sehr wirksamen und bequemen Trennungsmethode.

Scandiumnatriumkarbonat,  $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_7 \cdot 4 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Eine annähernd neutrale Lösung von Scandiumchlorid wird in heifse, in bezug auf wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20%ige Sodalösung eingegossen.<sup>1</sup> Beim Rühren löst sich alles auf. Man kocht nun auf freier Flamme unter starkem Rühren ein, bis das Doppelsalz sich abscheidet. Die Lauge wird noch in der Hitze abdekantiert, worauf man die Kristalle noch zweimal mit frischer Sodalösung auskocht und sie dann auf der Filtersiebplatte mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther wäscht. Die Analysen ergaben:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $\text{Sc}_2\text{Na}_8(\text{CO}_3)_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Sc	11.11	11.31	11.21
Na	23.64	23.06	22.98
$\text{CO}_3$	52.77	—	52.34
$\text{H}_2\text{O}$	12.48 <sup>2</sup>	13.86 <sup>2</sup>	13.47

Unter analogen Bedingungen bildet sich auch ein schwer lösliches Ammoniumdoppelkarbonat, dessen Zusammensetzung aber von

<sup>1</sup> Man verwendet auf 10 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  einen Liter der Sodalösung.

<sup>2</sup> Aus der Differenz.

der des Natriumsalzes durchaus abweicht. Die Analysen stimmen mit grofser Schärfe auf die allerdings seltsame Formel  $2 \text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Ein Kaliumsalz konnte unter den gleichen Bedingungen nicht erhalten werden.

Diese Doppelkarbonate sind in kalter konzentrierter Alkalikarbonatlösung wesentlich leichter löslich als in heifser. Es weist dieses Verhalten darauf hin, dafs bei niedrigerer Temperatur leichter lösliche Doppelsalze, vielleicht mit höherem Wassergehalte beständig sind. In kaltem Wasser sind sie, wenn auch schwer, so doch vollständig und unzersetzt löslich.

Selbst bei grofser Verdünnung (ca. 2%iger Lösung) konnte der Eintritt einer Trübung durch hydrolytische Spaltung erst nach 16stündigem Stehen beobachtet werden. Kochen zersetzt die wässerige Lösung schon nach kürzerer Zeit unter Abscheidung basischen Salzes oder Hydroxyds.

Im Folgenden wird eine genaue Vorschrift für die Trennung des Thoriums vom Scandium mittels der Natriumdoppelkarbonate gegeben:

Die auf dem Wasserbade eingedampfte Lösung des Chlorids wird in wenig Wasser gelöst und die konzentrierte Lösung in die Sodalösung eingegossen. Letztere soll in bezug auf wasserfreies Karbonat 20%ig sein. Es wurde chemisch reine Soda verwandt. Auf 10 g verarbeiteten Scandiumoxyds verwendet man 1 l der 20%igen Sodalösung. Durch Umrühren und schwaches Erwärmen erhält man so zunächst eine klare Lösung. Jetzt wird zu lebhaftem Sieden erhitzt und etwa eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Schon nach einigen Minuten des Siedens scheidet sich am Boden der Schale das Doppelkarbonat kristallinisch aus und verursacht heftiges Stofsen und Spritzen. Man verwendet deshalb zweckmäfsig ein mechanisches Rührwerk, welches ständig die Kristalle auf dem Boden der Schale bewegt. Während des Kochens mufs das Volumen durch Zusetzen von heifsem Wasser annähernd gleich erhalten werden. Nachdem man durch halbstündiges Kochen eine vollständige Abscheidung des Doppelkarbonats erreicht hat, wird die Lauge sofort von den am Boden sitzenden schweren Kristallen abgegossen, worauf letztere noch dreimal mit 20%iger Sodalösung je  $\frac{1}{4}$  Stunde lang ausgekocht werden. Das so erhaltene reine Doppelkarbonat wird unter Umrühren in viel kaltem Wasser gelöst. Die 10 g Oxyd entsprechende Menge löst sich in zwei Liter kaltem Wasser nach etwa vierstündigem Rühren. Dieses Lösen in Wasser erweist sich

als zweckmäßig zur Abscheidung der aus der Soda stammenden Verunreinigungen. Der nicht gelöste Rückstand, der meistens einen deutlich nachweisbaren Eisengehalt zeigt, wird abfiltriert. Man übersättigt nun die klare Lösung mit Salzsäure, fällt mit Ammoniak in der Siedehitze das Hydroxyd aus und wäscht dieses sehr sorgfältig mit siedendem Wasser, bis es vollkommen alkalifrei ist. Bedeutend schneller erreicht man dies, wenn man das Hydroxyd noch einmal löst und wiederholt mit Ammoniak fällt.<sup>1</sup> Das Hydroxyd wird nach Herunterspülen vom Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure in der Siedehitze gelöst, worauf man die abfiltrierte Lösung mit reiner sublimierter Oxalsäure fällt und das Oxalat zu Oxyd verglüht.

Bei der Anwendung dieser Reinigungsmethode bleibt das Thorium vollständig im Filtrat vom ausgeschiedenen Doppelkarbonat gelöst und kann darin nach dem Ansäuern durch Ausfällung als Oxalat mit aller Sicherheit nachgewiesen werden. Was den Reinheitsgrad des aus dem Doppelkarbonat erhaltenen Scandiums betrifft, so ist das Thorium bereits nach einmaliger Anwendung der Methode vollständig oder doch fast vollständig eliminiert. Es läßt sich dies zunächst durch Prüfung des Oxyds auf physikalischem Wege nachweisen:

1. Die schwache Radioaktivität der mit Thorium verunreinigten Scandiumpräparate verschwindet nach einmaliger Reinigung mit Soda vollständig; Scandinerde ist also nicht radioaktiv.<sup>2</sup>

2. Die Prüfung des Bogenspektrogramms durch Prof. Dr. G. EBERHARD ergab, daß in dem durch Soda gereinigten Scandiumoxyd fremde Linien nicht mehr vorhanden sind, insbesondere waren Thoriumlinien „trotz übermäßig starker Belichtung“ nicht auffindbar.

Diese Feststellungen sprechen dafür, daß man es in den auf die beschriebene Weise gereinigten Präparaten — die Einheitlichkeit des Scandiums vorausgesetzt — mit einem „chemisch reinen“ Produkte zu tun hat.

Das so gewonnene Material, das alle Kennzeichen chemischer Reinheit an sich trug, diente nun zunächst zu einem sehr ein-

<sup>1</sup> Das völlige Auswaschen des Alkalis ist deshalb von Wichtigkeit, weil bei der nachfolgenden Oxalatfällung bei Gegenwart auch nur kleiner Mengen Natrium in der Lösung stets ein alkalihaltiges Oxalat ausfällt.

<sup>2</sup> Herr Prof. Dr. W. MARCKWALD hatte die Güte, diese Feststellung durch Prüfung am Elektroskop vorzunehmen.

gehenden Studium der Atomgewichtsbestimmung des Scandiums. Da aber dieser Teil unserer Arbeit, der den Gegenstand einer besonderen Mitteilung bilden soll, noch nicht vollständig abgeschlossen ist, so sollen hier nur die vorläufigen Ergebnisse kurz zusammenfassend mitgeteilt werden, wobei auf die Methodik der Bestimmungen nicht eingegangen wird.

Die drei Hauptphasen der Reinigung, die alle zur Atomgewichtsbestimmung benutzten Präparate durchgemacht hatten, waren folgende:

1. Fällung mit Kieselfluornatrium,
2. Doppelte Fällung mit Natriumthiosulfat,
3. Doppelte Überführung in das Natriumdoppelkarbonat.

Die Bestimmungen wurden teils durch Analyse des Sulfats, teils durch Analyse des Oxalats ausgeführt:

#### I.

Serie I:  $R_2(SO_4)_3 : R_2O_3$ , Mittel von 5 Best. (45.15—45.37) 45.22  
 „ II:  $3 C_2O_3 : R_2O_3$ , „ „ 4 „ (44.94—45.33) 45.15

#### II. (Neues Ausgangsmaterial.)

Serie III:  $R_2(SO_4)_3 : R_2O_3$ , Mittel von 5 Best. (45.06—45.34) 45.17  
 „ IV:  $3 C_2O_3 : R_2O_3$ , Mittel von 4 „ (44.86—45.16) 45.05

Es wurde nun auf dieses Scandium vom durchschnittlichen Atomgewicht 45.15 das Soda-Reinigungsverfahren noch einmal angewandt, ohne daß dadurch eine weitere Änderung erreicht worden wäre; man erhielt nämlich wiederum das Atomgewicht . . . . . 45.12

Man kommt hiernach durch wiederholte Anwendung der Sodamethode zu einer Grenze, die durch das Atomgewicht 45 bezeichnet ist.

Es erschien nun aber wünschenswert, dieses Resultat durch Anwendung einer neuen, von der benutzten prinzipiell verschiedenen Reinigungsmethode zu kontrollieren.

Im allgemeinen haben sich bei der Scheidung der seltenen Erden diejenigen Methoden als besonders wirksam erwiesen, die auf der fraktionierten Kristallisation ihrer Gemische beruhen. Man war daher bemüht, ein Scandiumsalz zu finden, dessen Eigenschaften — besonders in bezug auf Löslichkeitsgrad und Kristallisationsfähigkeit — seine Anwendung für diesen Zweck tunlich er-

scheinen liefsen. Allerdings ist von den bisher bekannten Verbindungen des Scandiums keine hierfür geeignet, weil dieselben zum Teil zu leicht löslich, zum Teil unlöslich, zum Teil auch zu leicht hydrolytisch spaltbar sind. Der Gedanke lag nahe, die bei der Trennung der Ceriterden vielfach erprobten Doppelnitrate zur fraktionierten Kristallisation zu verwenden. Dahingehende Versuche zeigten jedoch, daß solche Doppelsalze beim Scandium weder in saurer noch in neutraler Lösung beständig sind. Beim Zusammenkristallisieren von Scandiumnitrat mit Alkalinitrat erhielt man die Komponenten stets unverändert zurück. Nun hat URBAIN zuerst gezeigt,<sup>1</sup> daß die seltenen Erden mit Acetylaceton gut kristallisierende stabile Salze bilden, die sich unzersetzt umkristallisieren lassen. So konnte z. B. das Thoriumacetylacetonat mit Erfolg zur fraktionierten Kristallisation verwendet werden. Durch Arbeiten von W. BILTZ<sup>2</sup> wurden diese Verbindungen näher bekannt.

Auch das Scandium bildet mit großer Leichtigkeit und in quantitativer Ausbeute ein beständiges, gut kristallisierendes Acetylacetonat. Es fällt unlöslich, zunächst amorph aus, wenn man Acetylaceton zur neutralen Lösung eines Scandiumsalzes gibt und die freiwerdende Säure durch Ammoniak abstumpft.

Im folgenden wird die Methode der Darstellung des Salzes genau beschrieben. 10 g Scandiumoxyd werden in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 250 ccm Wasser aufgenommen. Hierzu werden in der Kälte 45 g Acetylaceton, gelöst in 32 ccm konzentriertem Ammoniak (25%ig), zugegeben. Das Acetylacetonat scheidet sich als flockiger weißer voluminöser Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute 62 g, während sich für das wasserfreie Salz theoretisch 50 g berechnen. Das aus wässriger Lösung ausgefällte Acetylacetonat enthält also Wasser. Dieses Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol von 71 Gewichtsprozent umkristallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Acetylacetonat in großen flimmernden Prismen ab. Das Salz ist leicht löslich in absolutem Alkohol, in Äther und in Chloroform, es ist unlöslich in Wasser. Es schmilzt zwischen 187 und 190°. Eine Bestimmung des Scandiumgehaltes ergab:

<sup>1</sup> URBAIN, *Bull. soc. Chim.* [3] 15 (1896), 347.

<sup>2</sup> W. BILTZ, *Lieb. Ann.* 331 (1904), 334. — W. BILTZ und CLINCH, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 218. Hier findet sich auch die gesammelte Literatur über Acetylacetonate.

2.999 g Acetylacetonat ergaben 0.6062 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 13.14\%$  Sc.  
Berechnet<sup>1</sup> für Sc  $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \dots \dots \dots 13.18\%$  Sc.

Das Acetylacetonat ist schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur flüchtig und sublimiert leicht. Die Bestimmung des Scandiums kann daher nicht durch direktes Verglühen der Substanz ausgeführt werden. Sie muß vielmehr zu diesem Zweck mit sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden, worauf man nach dem Eindampfen das zurückbleibende Sulfat zu Oxyd verglüht.

Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man häufig Kristalle, die nicht völlig wasserfrei sind. Auch beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bleibt manchmal noch Wasser gebunden, das erst beim Kristallisieren aus wasserfreiem Äther vollständig entfernt wird. Schließlich ist zu bemerken, daß das Acetylacetonat zur Hydrolyse unter Bildung basischer Produkte neigt. Es zeigt sich dies in dem Auftreten von Trübungen beim Kochen mit verdünntem Alkohol. Man vermeidet dies dadurch, daß man dem Alkohol von vornherein einige Tropfen Acetylaceton hinzufügt.

#### Acetylacetonat-Fraktionierung.

Durch orientierende Versuche wurde zunächst festgestellt, daß bei der fraktionierten Kristallisation des Scandium-Acetylacetonats aus verdünntem Alkohol sich die Verunreinigungen — Yttererden und Thorium — sehr schnell in den Endlaugen konzentrieren. Das Atomgewicht des Ausgangsmaterials betrug 48.1. Nach Bildung von vier Kristallisationsserien wurden die schwachlösliche Fraktion und die vereinigten Endlaugen geprüft. In letzteren liefs sich Thorium mittels der Jodsäurereaktion scharf nachweisen; dementsprechend ergab die spektrographische Prüfung des aus den Endlaugen gewonnenen Oxyds die Linien des Thoriums stark, die des Yttriums und Ytterbiums schwach. Später erwies es sich als zweckmäßiger, statt durch systematische Fraktionierung das Acetylacetonat einfach durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen, da dieses einfachere Verfahren bei gleicher Wirksamkeit schneller zum Ziele führt und mit geringeren Substanzverlusten verbunden ist. Die aus der Fraktionierung hervorgegangene schwerstlösliche Fraktion wurde zur Atomgewichtsbestimmung benutzt, die den Wert  $R^{\text{III}} = 45.07$  ergab. Diese Zahl stimmt mit den Atom-

<sup>1</sup> Berechnet für Sc = 45.1; für Sc = 44.1 würde der theoretische Sc-Gehalt im Acetylacetonat 12.92 % betragen.

gewichten der nach der Sodamethode gereinigten Produkte sehr nahe überein. Es fragte sich aber auch in diesem Falle, ob nicht durch eine erschöpfendere Anwendung des Acetylacetonat-Verfahrens eine weitere Erniedrigung des Atomgewichts erreicht werden könnte. Es wurden daher 15 g Scandiumoxyd,  $R^{\text{III}} = 45$  in Acetylacetonat übergeführt, worauf man dieses aus 71%igem Alkohol 6mal umkristallisierte. Die Konzentration der Lösungen wurde so gewählt, daß sich beim Erkalten der siedenden Lösung etwa 90% des Salzes wieder abschieden.<sup>1</sup> Die Lösung geschah am Rückflusskühler unter Zusatz von einigen Tropfen Acetylaceton. Die Laugen wurden auf dem Wasserbade abgedampft, bis sie erneut Kristalle abschieden. Die Filtrate dieser zweiten Fraktionen wurden als Endlaugen sämtlich vereinigt. Die sechste Kristallisation wurde zum Schluß noch einmal aus absolutem Alkohol und dann aus absolutem Äther umkristallisiert. Sie bildete schneeweiße, glänzende, nadelförmige Kristalle, die zur Atomgewichtsbestimmung verwendet wurden. Das Resultat war  $R^{\text{III}} = 44.90$ .

Das Atomgewicht war also praktisch dasselbe geblieben wie vor dem Umkristallisieren, ein Beweis dafür, daß eine weitere Abspaltung fremder Substanz nicht mehr stattgefunden hatte. Dementsprechend erwies sich auch das Spektrogramm des umkristallisierten Produktes, nach Mitteilung von Prof. EBERHARD, als absolut identisch mit dem des Ausgangsmateriales und auch das aus den vereinigten letzten Laugen isolierte Oxyd zeigte keinerlei Abweichungen im Bogenspektrum auf. Irgendwelche Linien anderer bekannter Stoffe waren auch nicht andeutungsweise aufzufinden, so daß das aus der Acetylacetonatreinigung hervorgegangene Scandium ebenso wie das aus der Carbonatreinigung erhaltene als chemisch rein angesehen werden muß.

Die mitgeteilten Atomgewichtsbestimmungen ergaben für das Atomgewicht des Scandiums eine sehr nahe an 45.0 liegende Zahl, während NILSON aus der Synthese des Sulfats auf Grund von vier sehr gut miteinander übereinstimmenden Bestimmungen den Wert 44.0 ableitete. Für  $O = 16$  berechnet sich danach  $Sc = 44.1$ . Diese Zahl ist in der internationalen Atomgewichtstabelle aufgenommen worden; es ist aber zweifelhaft, ob sie tatsächlich dem wahren Atomgewicht des Scandiums entspricht. Das Hauptbedenken gegen ihre

<sup>1</sup> In 100 ccm Alkohol von 71 Gewichtsprozent lösen sich in der Siedehitze etwa 13 g Scandiumacetylacetonat.

Richtigkeit liegt in der unvollkommenen Methodik der NILSONschen Bestimmungen. Man findet bei ihm nur ganz unbestimmte Angaben über die Bedingungen, unter denen er sein Scandiumsulfat „neutral machte“. Er erhitzte nämlich „bei einer solchen Temperatur, daß das gebildete Sulfat in Wasser löslich war“, oder, wie er an anderer Stelle angibt: „daß nur die freie Schwefelsäure sich verflüchtigte“. Offenbar ist aber die genaue Kenntniss der Zersetzungstemperaturen des neutralen und des sauren Sulfats erforderlich, um den Neutralitätspunkt wirklich treffen zu können. Es ist fraglich, ob NILSON bei seinem rein empirischen Verfahren tatsächlich ein neutrales Sulfat erhalten hat. Wie schwer diese Bedingung bei den Sulfaten der seltenen Erden zu erfüllen ist, haben besonders BRAUNER und PAVLIČEK<sup>1</sup> gezeigt. Wir haben diesem Punkte in einer noch nicht abgeschlossenen Studie über das Atomgewicht des Scandiums besondere Sorgfalt zugewendet. Obwohl wir die hierbei gesammelten Erfahrungen für die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten orientierenden Bestimmungen zum Teil bereits verwerten konnten, so können wir doch heute noch nicht mit Sicherheit behaupten, daß das um eine Einheit höhere Atomgewicht (45) tatsächlich richtig ist, und dies um so weniger, als wir in einigen Fällen niedrigere, aus der überwiegenden Mehrzahl der Resultate herausfallende Werte erhalten haben, ohne daß wir bisher die Ursache für derartige Abweichungen hätten erkennen können. Es ist immerhin möglich, daß das Scandium aus dem Wolframit noch geringe Mengen eines unbekannten Stoffes enthält. Hierfür sprechen nach Prof. EBERHARDS Mitteilung gewisse Unregelmäßigkeiten, die im Bogenspektrum auftreten. Wir hoffen bald über eine vollständige Klärung dieser Verhältnisse berichten zu können. Dieses Ziel wird uns dadurch wesentlich erleichtert werden, daß Sir WILLIAM CROOKES die Güte gehabt hat, uns eine Probe des von ihm aus Wiikit dargestellten Scandiumoxyds zu überlassen. Durch den Vergleich dieses aus ganz anderem Ausgangsmaterial und nach völlig abweichender Methode hergestellten Präparates mit dem unsrigen werden wir in der Lage sein, zu einem endgültigen Resultat in bezug auf das Atomgewicht des Scandiums zu gelangen.

<sup>1</sup> BRAUNER und PAVLIČEK, *Proc. Chem. Soc.* **17** (1901), 63; *Journ. Chem.* **81** (1902), 1243.

*Berlin N, Wissenschaftl. Chem. Laboratorium, Juni 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1910.

## Über die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure.

Von

ERICH MÜLLER und OTTO DIEFENTHÄLER.

Für die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kommen wesentlich zwei Methoden in Betracht, die Titration der wässrigen Lösungen mit Permanganat und die jodometrische Bestimmung. Durch Untersuchungen, bei denen sich eine genaue Bestimmung dieser Säuren notwendig erwies, sahen wir uns angesichts auseinandergehender Angaben über die Genauigkeit dieser Methoden zu ihrer Prüfung veranlaßt; deren Resultate sollen hier mitgeteilt werden.

Angenommene Atom- und Molekulargewichte:

O = 16.00; C = 12.00; Fe = 55.85; H = 1.008; K = 39.1; N = 14.01.

Oxalsäure  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126.048$ .

Ferrocyankalium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 422.358$ .

Ferricyankalium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 329.21$ .

### I. Titration mit Permanganat.

Diese Methode, welche von DE HAËN<sup>1</sup> stammt und darin besteht, daß man die Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure direkt, die der Ferricyanwasserstoffsäure nach ihrer Reduktion, mit Permanganat titriert, wird von verschiedenen Seiten<sup>2 3</sup> als nicht sehr genau bezeichnet, weil der Endpunkt der Titration nicht scharf zu erkennen sei. So sagen z. B. RUPP und SCHIEDT:<sup>3</sup>

„Das Titrationsgemisch wird zunächst milchig trübe, eine Erscheinung, die unlängst von GRÜTZNER<sup>1</sup> als auf der Bildung des Doppelferrocyanürs  $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$  beruhend erkannt wurde; sodann

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem.* **90**, 160.

<sup>2</sup> GRÜTZNER, *Arch. Pharm.* **240** (1902), 69.

<sup>3</sup> RUPP und SCHIEDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2430.

geht die Farbe durch bläulich über gelb und grün in die rötliche Permanganatfärbung über. Übertitrationen von 1—3% sind daher, wie auch GRÜTZNER feststellt, eine allgemeine Erscheinung.“

Unsere eigene diesbezügliche Erfahrung ist die, dafs, wenn man es überhaupt zu der Ausscheidung des Kaliummanganoferrocyanids kommen läfst und dann nicht vorsichtig zu Ende titriert, freilich ein scharfer Umschlag bei hinreichendem Permanganatzusatz nicht zu erkennen ist. Aber man kann diese Ausscheidung sehr leicht vermeiden, wenn man vor der Titration der Lösung die richtige Verdünnung und Säurekonzentration gibt. Oder falls dies versäumt wurde und bei der Titration eine milchige Trübung auftrat, braucht man nur zu verdünnen und vorsichtig zu titrieren; dann verschwindet die Trübung wieder.

In beiden Fällen läfst sich dann bis auf ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung genau ein Umschlag von grünlichgelb in rötlichgelb erkennen.

Bei Versuchen, deren Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind, wurde eine stets konstante Anzahl Kubikzentimeter einer Ferrocyankaliumlösung bei verschiedener Verdünnung und Säurekonzentration mit einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung titriert. Der Verbrauch an Permanganat zeigt bei den einzelnen Versuchen nur verschwindend kleine Unterschiede, was nicht der Fall sein könnte, wenn kein scharfer Umschlag zu beobachten wäre.

Nur bei Verhältnissen, wie sie bei Versuch 5 herrschen, grösste Konzentration des  $K_4Feoc$  und wenig Schwefelsäure, konnte kein scharfer Umschlag beobachtet werden, weil hier die Trübung während der Titration nicht wieder verschwand. In diesem Falle zeigt sich auch ein Mehrverbrauch an Permanganat gegenüber allen anderen Versuchen.

Tabelle 1.

Lösung von reinstem Ferrocyankalium ca.  $\frac{1}{20}$  mol.

Lösung von Permanganat ca.  $\frac{1}{10}$ -norm.

Lösung von  $H_2SO_4$  (1 Vol.  $H_2SO_4$ , 4 Vol.  $H_2O$ ).

Vers. Nr.	$K_4Feoc$	$H_2O$	$H_2SO_4$	Konz. in Mol. pro Liter bei d. Titration		Permanganat ccm.	Bemerkung
	ccm	ccm	ccm	$K_4Feoc$	$H_2SO_4$		
1	50	50	10	0.023	0.7	24.20	Trübung
2	50	50	20	0.020	1.2	24.19	keine Trübg.
3	50	100	10	0.016	0.44	24.18	Trübung
4	50	100	20	0.014	0.82	24.19	keine Trübg.

Die Trübung bei Versuch 1 und 3 verschwand bei Beendigung der Titration.

Tabelle 2.

Lösung von reinstem Ferrocyankalium ca.  $\frac{1}{30}$  mol.  
Lösung von Permanganat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wie bei Tabelle 1.

Vers. Nr.	$\text{K}_4\text{Feoc}$ ccm	$\text{H}_2\text{O}$ ccm	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ccm	Konz. im Mol. pro Liter bei d. Titration		Perman- ganat ccm	Bemerkung
				$\text{K}_4\text{Feoc}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$		
5	50	0	5	0.031	0.7	15.3	Trübung
6	50	50	5	0.016	0.33	15.18	"
7	50	50	10	0.015	0.7	15.20	keine Trübg.
8	50	50	20	0.014	1.2	15.20	"
9	50	100	10	0.010	0.44	15.20	"
10	50	150	20	0.008	0.64	15.20	"

Bei Versuch 6 verschwand die Trübung bei Beendigung der Titration, bei Versuch 5 nicht.

Versuch Nr. 11. Anfänglich genau die Verdünnung und Säurekonzentration wie bei Versuch 5. Nur wurde, sowie beim Titrieren eine stärkere milchige Trübung auftrat, mit 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdünnt. Dabei verschwand die Trübung nicht. Nun wurde unter Schütteln — zum Schluß sehr langsam — weiter titriert, bis die Flüssigkeit eben sich klärte. In diesem Moment, der sehr scharf zu erkennen war, hatte die Lösung auch eine rötlich gelbe Farbe angenommen und 15.18 ccm Permanganat verbraucht.

Versuch Nr. 12. Genau so ausgeführt wie Nr. 5. Nur wurde nach dem Erscheinen der Trübung mit 150 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdünnt. Auch hier verschwand die Trübung erst beim Weitertitrieren. Im Moment der Klärung waren verbraucht 15.10 ccm. Die Lösung war noch grüngelb und gebrauchte bis zur rotgelben Färbung noch 0.10 ccm, i. Sa. 15.20 ccm Permanganat.

Versuch Nr. 13. Genau wie Nr. 5 ausgeführt, nur nach Erscheinen der Trübung mit 150 ccm Wasser ohne Säure verdünnt. Bis zum Verschwinden des Niederschlages, bei dem auch die Lösung schwach rotgelb gefärbt war, wurden gebraucht 15.18 ccm Permanganat.

Aus den voraufgehenden Versuchen ergeben sich die Bedingungen, welche eingehalten werden müssen, um einen scharfen Farbenumschlag zu erhalten.

Es war weiter zu untersuchen, ob dieser auch dem Moment

zukommt, wo alle Ferrocyanwasserstoffsäure zu Ferricyanwasserstoffsäure oxydiert ist. Zu dem Ende wurden abgewogene Mengen reinsten Ferrocyankaliums gelöst und mit einer gegen Oxalsäure gestellten Permanganatlösung bis zu eben diesem Farbenumschlag titriert.

Bei der Reindarstellung des Salzes muß man einige Vorsicht walten lassen. Denn um einen Aufschluß über die Zuverlässigkeit der Methode zu bekommen, muß Gewißheit bestehen darüber, daß das Salz die Zusammensetzung  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  besitzt. Nach SCHRÖDER<sup>1</sup> trifft das für das aus Wasser umkristallisierte Salz zu. Aber wir fanden doch folgendes:

Wenn man eine kochend gesättigte Lösung filtriert, so fallen bald beim Durchlaufen derselben durchs Filter Kristalle aus. Kühlt man nun ab, so erhält man ein Salz, welches etwas weniger Wasser enthält als der Verbindung  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  entspricht.

Vers.Nr.14. 3.7986g verloren 0.4803g  $H_2O = 12.65\%$ , Theorie  $12.79\%$   
 „ „ 15. 2.5401g „ 0.3202g  $H_2O = 12.61\%$  „ „ 12.79 „

Filtriert man indessen eine nicht so gesättigte heiße Lösung, so daß nicht schon beim Filtrieren, sondern erst beim Abkühlen Salz ausfällt, so erhält man ein Produkt, dessen Wassergehalt der Theorie entspricht.

Vers.Nr.16. 4.7710g verloren 0.6105g  $H_2O = 12.80\%$ , Theorie  $12.79\%$ .

Am besten ist es, wenn man eine Lösung des reinen Ferrocyankaliums in der Kälte mit Alkohol fällt, die Masse auf dem Büchnertrichter absaugt und mit absolutem Alkohol nachwäscht. Zwei Proben, stammend von verschiedenen Herstellungen, ergaben nach 3tägigem Liegen zwischen Fließpapier an der Luft bei der Wasserbestimmung folgende Resultate:

Versuch Nr. 17. 2.0502 g verloren 0.2622 g  $H_2O = 12.78\%$   
 „ „ 18. 2.3645 g „ 0.3017 g  $H_2O = 12.76\%$

RUPP und SCHIEDT führen an, das aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällte Salz sei wasserfrei. Diese Angaben können wir also nicht bestätigen.

Die Wasserbestimmung geschah in folgender Weise:

Von dem Salz, welches 3 Tage zwischen Fließpapier an der Luft gelegen hatte, wurde eine bestimmte Menge in einem ver-

<sup>1</sup> SCHRÖDER, *Chem. Ztg.* 1899, 534.

geschlossenen Wägegläschen abgewogen, dann im Trockenschrank langsam auf 90—100° erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz belassen. Zwischen Wägegläschen und Deckel wurde hierbei ein Reifchen Filtrierpapier geklemmt, das erst beim Wägen entfernt wurde. Es empfiehlt sich nicht, das Wägegläschen offen in den Trockenschrank zu stellen, da sich sonst das Salz oberflächlich — wahrscheinlich durch Oxydation — grünlich färbt.

Mit solchem durch Alkohol gefällten Salz wurden die meisten der in Tabelle 3 und 4 ausgeführten Resultate erhalten; nur bei den Versuchen 22 und 26 fand das aus Wasser umkristallisierte Verwendung.

Die Permanganatlösungen wurden eingestellt gegen abgewogene Mengen sorgfältig gereinigter Oxalsäure, welche 5 Tage zwischen Fließpapier an der Luft gelegen hatte.<sup>1</sup>

Tabelle 3.

Permanganatlösung 0.1030-norm.

0.2679 g Oxalsäure verbrauchten 41.27 ccm Permanganat.

0.2070 g       "       "       31.88       "       "

Vers. Nr.	a) Abgew. g $K_4Feoc. 3H_2O$	Verbr. ccm Pmgt.	b) Entspricht g $K_4Feoc. 3H_2O$	Zu wenig verbr. ccm Pmgt.	a—b	Bei d. Titration zu wenig gef. ‰
19	1.2655	29.08	1.2651	0.008	0.0004	0.03
20	1.1318	26.00	1.1311	0.015	0.0007	0.06
21	1.2910	29.65	1.2899	0.026	0.0011	0.09

Mittel:  $3/0.18 = 0.06 \text{ ‰}$ 

Tabelle 4.

Permanganatlösung 0.050006-norm.

0.1286 g Oxalsäure brauchten 40.86 ccm Permanganat.

0.1499 g       "       "       47.50       "       "

Vers. Nr.	a) Abgewog. g $K_4Feoc. 3H_2O$	Verbr. ccm Pmgt.	b) Entspricht g $K_4Feoc. 3H_2O$	Zu wenig verbr. ccm Pmgt.	a—b	Bei d. Titration zu wenig gef. ‰
22	1.0004	47.35	1.0001	0.012	0.0003	0.03
23	1.0013	47.40	1.0011	0.009	0.0002	0.02
24	1.0071	47.60	1.0054	0.07	0.0017	0.16
25	1.0128	47.91	1.0119	0.04	0.0009	0.09
26	1.0006	47.35	1.0001	0.02	0.0005	0.05
27	1.0000	47.30	0.9990	0.04	0.0010	0.10

Mittel:  $5/0.45 = 0.07 \text{ ‰}$ <sup>1</sup> TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chemie, 2. Bd., 4. Aufl., S. 464.

Der mittlere Fehler beträgt bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung 0.06 ‰, mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganatlösung 0.07 ‰; die größte Abweichung 0.16 ‰. Der mittlere Fehler bei Verwendung von  $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganatlösung ist etwas gröfser, weil mit ihr der Farbumschlag nicht ganz so prägnant ist, wie mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.

Man wird hieraus entnehmen dürfen, dafs die DE HAËNSCHE Methode recht genau ist, dafs jedenfalls von einem Fehler von 1—3 ‰ nicht die Rede sein kann, sofern sie nur richtig ausgeführt wird.

Bei Betrachtung der Resultate mufs es auffallen, dafs die Abweichungen stets nach einer Richtung liegen, indem immer zu wenig titriert wird. Wir vermuten, dafs das zum Teil daher kommt, dafs selbst das reinste Ferrocyankalium kleine Mengen Ferricyankalium enthält.

Versuch Nr. 28. 2 g unseres Ferrocyankaliums wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{aq}$  in 25 ccm Wasser versetzt. Dazu wurden 3 g KJ und einige Kubikzentimeter Stärkelösung gegeben. Es trat eine schwache Blaufärbung ein, zu deren Verschwinden 0.03—0.04 ccm Thiosulfatlösung (0.049757-n.) gebraucht wurden (s. Seite 435). Sehr genau läfst sich das freilich nicht feststellen.

Bedenkt man aber, dafs 0.01 ccm unserer Thiosulfatlösung etwa 0.0002 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  entsprechen, so könnten die nach einer Richtung liegenden Abweichungen in den Ergebnissen der Titration gegen die Einwäge wenigstens zum Teil durch einen geringen Gehalt an Ferricyankalium eine Erklärung finden.

Die Bestimmung des Ferricyanids nach der Methode von DE HAËN-MOHR erwies sich, wie zu erwarten, ebenfalls von grofser Genauigkeit.

Versuch Nr. 29. 3.9997 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  in 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, mit Ferrosulfat reduziert und nach dem Erhitzen auf 500 ccm aufgefüllt. Davon gebrauchten 100 ccm 48.60 ccm  $\text{KMnO}_4$  (0.050006-n.), d. i. für 500 ccm 4.0004 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ ; zuviel gegen Einwäge 0.02 ‰.

Versuch Nr. 30. 2.2513 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  in gleicher Weise behandelt brauchten pro 100 ccm 27.36 ccm  $\text{KMnO}_4$ , d. i. für 500 ccm 2.2521 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ ; zuviel gegen Einwäge 0.035 ‰.

Man versäume nicht, nach Zusatz der Ferrosulfatlösung sich davon zu überzeugen, dafs die Lösung alkalisch ist. Ferner empfiehlt es sich, zuvor die zu benutzende Kalilauge mit dem zu verwendenden

Ferrosulfat zu erhitzen, zu filtrieren und nach Ansäuern des Filtrats zu prüfen, ob Permanganat verbraucht wird.

## II. Titration mit Jod resp. Thiosulfat.

Die Aussicht, sowohl die Ferrocyanwasserstoffsäure als auch die Ferricyanwasserstoffsäure jodometrisch bestimmen zu können, beruht darauf, daß man das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion



je nachdem man die Zusammensetzung der Lösung einrichtet, nach Wunsch sehr weitgehend nach links oder nach rechts verlegen kann.

Die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlösung ist unseres Wissens zuerst von RUPP und SCHIEDT<sup>1</sup> empfohlen worden. Sie setzen überschüssige Jodlösung hinzu und titrieren den Überschufs mit Thiosulfat zurück.

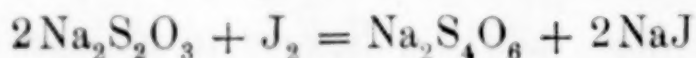
Sie sagen: „Vorteilhafterweise wird man die Titration in allen Fällen in bikarbonatalkalischer Lösung vornehmen, da hier der Prozeß am raschesten verläuft. Man bemesse den Bikarbonatzusatz nicht zu hoch und nehme die Rücktitration nach 15—20 Minuten vor, da nach Verlauf mehrerer Stunden zu hohe Resultate gefunden werden. Diese sind wohl eher die Folge einer Kohlensäureabspaltung aus dem Bikarbonat, als eine Weiterzersetzung des Ferricyanids. Es ist deshalb auch darauf zu achten, daß das Oxydationsgemisch in Ruhe belassen und nicht geschüttelt wird.“

Seit einer nach der R. u. SCH.schen erschienenen Arbeit von FOERSTER und GYR<sup>2</sup> ist von vornherein klar, daß die jodometrische Bestimmung nach dieser Vorschrift ausgeführt keine exakten Resultate geben kann, da es grundsätzlich falsch ist, Jod in bikarbonatalkalischer Lösung mit Thiosulfat zu titrieren. Denn hier geht das Jod z. T. in unterjodige Säure über, indem sich ein Gleichgewicht nach



einstellt.

Da nun nur das Jod nach



reagiert, die unterjodige Säure aber nach



<sup>1</sup> Ber. 35 (1902), 2430.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochemie 9 (1903), 1.

so wird man bei der Titration einer gegebenen Menge Jod bei Gegenwart von Bikarbonat stets weniger Thiosulfat gebrauchen als bei Abwesenheit, d. h. in neutraler oder schwefelsaurer Lösung. RUPP und SCHIEDT geben zwar an, „man bemesse den Bikarbonatzusatz nicht zu hoch“, aber die Tabelle 5 zeigt, daß in Bikarbonatlösungen, welche nur Zehntel, ja nur Hundertstel Prozente davon enthalten, sehr beträchtliche Unterschiede im Thiosulfatverbrauch im Vergleiche zu neutralen Lösungen die Folge sind.

Tabelle 5.

Einfluß der Konzentration von  $\text{NaHCO}_3$  auf den Thiosulfatverbrauch einer Jodlösung (ca.  $\frac{1}{20}$  norm.) Die Titration geschah ohne Stärkelösung sofort nach Einmessen der Jodlösung ins Titriergefäß.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung			d. i. %	Verbrauch an Thiosulfat ccm
	$\text{H}_2\text{O}$ ccm	Jodlösung ccm	$\text{NaHCO}_3$ g		
31	25	20	0	0	17.11
32	25	20	0	0	17.11
33	25	20	0.025	0.06	17.00
34	25	20	0.05	0.11	16.81
35	25	20	0.25	0.6	16.00

Einen weiteren Fehler verursacht die Gegenwart des Bikarbonats bei der Titration des Jods, weil sich letzteres in Jodsäure umwandeln kann. Diese Jodatbildung tritt allerdings meßbar erst nach längerer Zeit ein. Wenn man zunächst das Jod bis zu seinem Verschwinden in bikarbonathaltiger Lösung titriert hat und nunmehr mit Schwefelsäure ansäuert, so zeigt eine dabei erneut auftretende Jodfärbung das Vorhandensein des Jodats an, das man mit Thiosulfat bestimmen kann.<sup>1</sup>

Bei dem Verfahren von RUPP und SCHIEDT erstreckt sich freilich der durch die Gegenwart von Bikarbonat bei der Titration mit Thiosulfat auftretende Fehler nur auf das im Überschufs zugesetzte Jod. Er wird also um so kleiner sein, je geringer dieser Überschufs gewählt wurde. Daher ist auch die Bemerkung von BOLLENBACH<sup>2</sup> zu verstehen, daß die Methode von R. u. SCH. nur dann gute Resultate gibt, wenn man die Konzentration des Ferrocyankaliums einigermaßen kennt, weil man eben nur dann den Überschufs von Jod möglichst klein machen kann.

<sup>1</sup> FOERSTER und GYR l. c.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 687.

Tabelle 6.

Einfluß der Zeit und Bikarbonatkonzentration auf die Umwandlung des Jods in Jodat.

Zusammensetzung der Lösung: 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 25 ccm Jodlösung ca.  $\frac{1}{20}$ -norm.  
0.1 g  $\text{NaHCO}_3$ , d. i. 0.2 %  
in verschlossenen Flaschen stehen gelassen.

Vers. Nr.	Zeit nach d. Zusatz d. Bikarbonats zur Jodlsg.	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Verbrauch nach dem Ansäuern also Jodat	Verbrauch an Thiosulfat für 25 ccm Jodlösung in Bikarbonat ccm
36	24 Min.	21.17	0	21.52
37	50 „	21.20	0	
38	12 Std.	21.24	0	
39	36 „	21.25	0	

Zusammensetzung der Lösung stets: 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$   
5 ccm Jodlösung ca.  $\frac{1}{20}$ -norm.  
0.25 g  $\text{NaHCO}_3$  d. i. 0.8 %

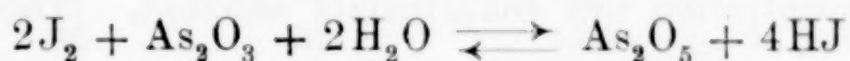
Vers. Nr.	Zeit nach d. Zusatz d. Bikarbonats zur Jodlsg.	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Verbrauch nach dem Ansäuern also Jodat	Verbrauch an Thiosulfat für 25 ccm Jodlösung in Bikarbonat ccm
40	12 Std.	3.05	0.35	4.10
41	17 „	3.04	0.42	
42	36 „	3.03	0.65	

Nun haben aber R. u. SCH. zu 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -molarer Ferrocyankaliumlösung stets 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung gesetzt, also einen Überschufs von 10 ccm Jodlösung. Dafs sie trotzdem exakte Resultate erhalten haben, ist vielleicht dem Zufall zu verdanken, dafs sich zwei Fehler kompensierten, indem die Oxydation des Ferrocyankaliums nicht ganz zu Ende ging, dafür aber wegen der unterjodigen Säure zur Rücktitration zu wenig Thiosulfat, also zu viel Jod, gebraucht wurde. Denn der von ihnen angewendete Bikarbonatzusatz kann nicht so klein gewesen sein, dafs der dadurch bedingte Fehler praktisch in Wegfall kam, da nach 12stündigem Stehen der Jodverbrauch sich um 3—4 % vermehrt hatte. Diese nach längerem Stehen beobachteten Resultate kommen nicht, wie sie vermuten, von einer Kohlensäureabspaltung aus dem Bikarbonat, sondern sind eben die Folge einer Umwandlung des Jods in Jodat. Da nun nach unserer Tabelle 6 eine solche Umwandlung in 0.2 %  $\text{NaHCO}_3$ -haltigen Jodlösungen selbst nach 36stündigem Stehen nicht

eintritt, sondern erst in stärker bikarbonathaltigen, so folgt, daß R. u. SCH. mit letzterer gearbeitet haben müssen.

Will man also, um die Reaktion zwischen Jod und Ferrocyan-  
kalium zu beschleunigen oder aus einem anderen Grunde bei Gegen-  
wart von Bikarbonat titrieren, so muß man das überschüssige Jod  
mit arseniger Säure zurücktitrieren, um nur das durch Ferro-  
cyankalium reduzierte Jod zu finden. Denn hier findet eine ein-  
deutige Oxydation zu Arsensäure statt. Man hat aber dabei fol-  
gende Punkte zu beachten:

1. Das Bikarbonat darf eine bestimmte Mindestkonzentration  
nicht unterschreiten, damit das umkehrbare Gleichgewicht



praktisch vollständig nach rechts verlegt wird.

Die folgende Tabelle 7 zeigt, daß ein und dieselbe Anzahl  
Kubikzentimeter Jodlösung erst von einer Konzentration des Bi-  
karbonats von 0.3% aufwärts dieselbe Menge  $\text{As}_2\text{O}_3$  gebraucht.

Tabelle 7.

Titration einer ca.  $\frac{1}{40}$ -norm. Jodlösung mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  sofort.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung			Verbrauch an $\text{As}_2\text{O}_3$ ccm
	Jodlösung ccm	$\text{NaHCO}_3$ g	$\text{NaHCO}_3$ d. i. %	
43	50	0.05	0.1	29.95
44	50	0.05	0.1	28.80
45	50	0.10	0.2	26.70
46	50	0.15	0.3	26.54
47	50	0.25	0.5	26.54
48	50	1.25	2.5	26.55
49	50	gesättigt	—	26.53

2. Wenn das überschüssige Jod nicht sofort zurücktitriert  
werden kann, so darf man hinwiederum eine gewisse Konzentration  
oder eine gewisse Reaktionsdauer nicht überschreiten, weil wie eben  
gezeigt, sonst Jodatbildung eintritt. Die folgende Tabelle 8 lehrt,  
daß dies selbst in sehr konzentrierten Bikarbonatlösungen, wenn  
man nur eine Stunde wartet, nicht zu befürchten ist.

Läßt man also Jodlösung auf Ferrocyanidlösung bei Gegenwart  
von mehr als 0.3%  $\text{NaHCO}_3$  nur 1 Stunde einwirken, so wird man  
mit arseniger Säure das Jod einwandfrei zurücktitrieren, d. h. man  
wird lediglich das Jod finden, welches durch die Ferrocyanionen ver-

Tabelle 8.

Vers. Nr.	Gemischt wurden.		NaHCO <sub>3</sub> d. i. ‰	Verbrauch an As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ccm	
	Jodlösung ca. 1/30-n., ccm	NaHCO <sub>3</sub> g		nach 1 Std.	sofort
50	35	0.2	0.57	26.50	26.48
51	35	0.5	1.43	26.50	
52	35	1.0	2.86	26.48	
53	35	2.0	5.71	26.50	
54	35	3.0	8.75	26.48	

braucht wurde. Wir haben nun zunächst untersucht, ob dasselbe von der Konzentration des Bikarbonats abhängt. (Tab. 9.)

Tabelle 9.

Lösung von Ferrocyankalium ca. 1/10-molar.  
Lösung von Jod und arseniger Säure, welche genau äquivalent  
ca. 1/20-norm. waren.

Vers. Nr.	Gemischt wurden			NaHCO <sub>3</sub> d. i. ‰	Nach 1 stünd. Steh. zur Rücktitration d. J verbr. ccm As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Also v. 10 ccm K <sub>4</sub> Feoc-Lösg. verbr. ccm Jodlösung
	K <sub>4</sub> Feoc- lösung	Jod- lösung	NaHCO <sub>3</sub> g			
55	10	25	0.2	0.57	5.05	19.95
56	10	25	0.2	0.57	5.06	19.94
57	10	25	0.5	1.43	5.00	20.00
58	10	25	0.5	1.43	5.04	19.96
59	10	25	1.0	2.86	5.08	19.92
60	10	25	2.0	5.71	5.11	19.89
61	10	25	3.0	8.57	5.20	19.80
62	10	25	3.0	8.57	5.25	19.75

Nach diesen Daten verläuft also die Reaktion



mit steigendem Bikarbonat etwas weniger weit. Der Unterschied zwischen einem Zusatz von 0.57 und 3‰ scheint dem Verbrauch an Kubikzentimeter Jodlösung nach gering, beträgt aber immerhin 1‰.

Wurden 10 ccm der Ferrocyankaliumlösung ohne Bikarbonat mit 25 ccm Jodlösung versetzt, 1 Stunde stehen gelassen und dann kurz vor der Titration mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5‰ NaHCO<sub>3</sub> zugegeben, so ergab sich ein Jodverbrauch von 20.0 ccm. Es scheint mithin die Reaktion in neutraler Lösung eben so weit zu gehen, wie in schwach bikarbonathaltiger. Dies zeigt in der Tat die folgende Tabelle. Bei den dort zusammengestellten Versuchen wurde die bikarbonatfreie

Ferrocyankaliumlösung mit überschüssigem Jod versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Thiosulfatlösung war der eben benutzten arsenigen Säurelösung äquivalent.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Gemischt wurden ohne Bikarbonat		Nach 1 stünd. Steh. zur Rücktitration verbraucht ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Von 100 ccm Ferro- cyankaliumlösg. ver- braucht ccm Jodlösung
	Ferrocyan- kaliumlsg. ccm	Jodlsg. ccm		
63	10	25	4.97	20.03
64	10	25	4.97	20.03
65	10	25	4.94	20.06

Es war noch zu untersuchen, ob der Verbrauch an Jodlösung dem Gehalt an Ferrocyanwasserstoffsäure genau entspricht. Zu dem Ende wurden genau abgewogene Mengen reinsten  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Stöpselflaschen mit 50 ccm Jodlösung (ca.  $\frac{1}{20}$ -norm.) und wechselnden Mengen Wasser zusammengebracht, 1 Stunde stehen gelassen und dann mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Thiosulfatlösung war gegen die früher benutzte Permanganatlösung gestellt, die Jodlösung gegen Thiosulfat. In der folgenden Tabelle ist der Verbrauch an Jod in Kubikzentimeter einer genau  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung angegeben, welche sich unter Berücksichtigung des Titors der Jod-Thiosulfat- und Permanganatlösung ergeben.

Tabelle 11.

Jodlösung = 0.049052-norm.

Thiosulfatlösung = 0.049757-norm.

Vers. Nr.	Abgewog. $\text{K}_4\text{Feoc.}$ $3\text{H}_2\text{O}$ , g	Gelöst in ccm $\text{H}_2\text{O}$	Zurücktitriert mit ccm Thiosulfat	Verbr. an $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg.	Entspricht $\text{K}_4\text{Feoc.}$ $3\text{H}_2\text{O}$ , g	Zu wenig gefunden $\text{K}_4\text{Feoc.}$ $3\text{H}_2\text{O}$ , g	d. i. %
66	1.0000	200	2.85	23.11	0.9761	0.0239	2.39
67	1.0000	300	2.60	23.23	0.9811	0.0189	1.89
68	0.9971	200	3.21	22.93	0.9685	0.0286	2.87
69	1.0055	400	2.36	23.52	0.9934	0.0121	1.20
70	0.9787	100	3.95	22.56	0.9528	0.0259	2.65
71	0.9672	100	4.43	22.32	0.9427	0.0245	2.53
72	0.9688	400	3.95	22.56	0.9528	0.0160	1.65

Die Resultate sind also wenig erfreulich; sie werden auch nicht besser, wenn man einen größeren Überschuss von Jodlösung zusetzt.

Das lehrt die folgende Tabelle 12. Diese zeigt auch noch anschaulicher, daß der Fehler geringer wird, wenn man in verdünnter Lösung titriert.

Tabelle 12.

25 ccm einer Ferrocyankaliumlösung wurden mit 50 ccm Jodlösung versetzt, mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt und nach einer Stunde mit Thiosulfat das überschüssige Jod zurücktitriert. Die Ferrocyankaliumlösung war gegen Permanganat gestellt, ebenso Thiosulfat und Jodlösung.

Jodlösung = 0.049512 n.

Thiosulfat = 0.049757 n.

Arsenige Säure = 0.050230 n.

Vers. Nr.	Verdünnt mit H <sub>2</sub> O ccm	Zur Rücktitration Thiosulfat ccm	Verbr. $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ccm	Sollten verbr. werden Jodlösg. ccm	Zu wenig gebraucht $\frac{0}{10}$
73	0	12.60	18.49	18.85	1.91
74	100	12.52	18.52	18.85	1.75
75	200	12.44	18.56	18.85	1.53
76	500	12.37	18.60	18.85	1.33

Auch die Titration mit arseniger Säure bei Gegenwart von Bikarbonat gab keine exakten Resultate. Dieselbe Lösung von Ferrocyankalium mit 50 ccm jener Jodlösung und 2% NaHCO<sub>3</sub> versetzt, brauchte zur Rücktitration des überschüssigen Jods nach 1 Stunde 12.30 ccm As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, entsprechend einem Verbrauch von  $\frac{1}{10}$ -norm. Jod = 18.58 ccm gegen 18.85, wie verlangt; d. i. zu wenig 1.43%. Als das Bikarbonat erst kurz vor der Titration mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugegeben wurde, wurden 1.53% zu wenig gefunden.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlösung, selbst wenn man die von RUPP und SCHIEDT begangenen Fehler bei der Rücktitration des unverbrauchten Jods vermeidet, ungenaue Resultate gibt. Sie reicht nicht im entferntesten an die Methode von DE HAËN heran, welche RUPP und SCHIEDT mit ihr zu verbessern suchten. Es ist hierbei noch darauf hinzuweisen, daß der Farbumschlag bei der Rücktitration des unverbrauchten Jods mit Thiosulfat oder arseniger Säure gerade kein sehr prägnanter ist. Man beobachtet zwar einen ziemlich scharfen Übergang der Jodstärke von grünlichblau (grünlich durch das Gelb des Ferricyanids) in ein schmutziges rötlichblau. Aber man ist nicht sicher, ob man diesen Übergang oder den bei weiterem Thiosulfatzusatz eintretenden in reingelb als den Endpunkt der Titration betrachten soll.

Dafs in essigsaurer Lösung die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlösung nicht genau ist — wenigstens in der Kälte — geben schon R. u. SCH. an. Wir haben untersucht, ob durch einen Zusatz von Kaliumacetat zur Essigsäure und durch die damit bewirkte Zurückdrängung der Wasserstoffionenkonzentration die Resultate besser werden. Tabelle 14 zeigt, dafs dies zwar der Fall ist, dafs aber auch auf diesem Wege eine genaue Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure nicht möglich ist.

Tabelle 13.

Jodlösung ca.  $\frac{1}{20}$ -n. Rücktitration mit Thiosulfat nach 1 stündigem Stehen in verschlossener Flasche.

Vers. Nr.	Gemischt wurden				Verbrauch an Jod- lösung	Es hätte ver- braucht werden sollen
	K <sub>4</sub> Feoc- Lösg. ccm	Jodlsg. ccm	2-n. Essigs. ccm	KCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> g		
77	10	25	2	0	19.70	20.23
78	10	25	5	0	19.40	
79	10	25	2	1	19.85	
80	10	25	5	2	19.85	
81	10	25	5	3	19.85	

RUPP<sup>1</sup> empfahl später nur noch das Arbeiten mit Kaliumnatriumtartrat. Aber auch hiermit — und das ist nach den obigen Resultaten fast selbstverständlich — konnten wir nur schlechte Resultate erhalten. Z. B. 0.9592 g K<sub>4</sub>Feoc.3H<sub>2</sub>O in 40 ccm H<sub>2</sub>O gelöst + 2 g Kaliumnatriumtartrat + 50 ccm Jodlösung (0.049512-n.) brauchten nach 1 Stunde für das unvernutzte Jod 5.33 ccm Thiosulfat (0.049757-n.), entsprechend 0.9335 g K<sub>4</sub>Feoc.3H<sub>2</sub>O, also zu wenig 2.78%.

Die jodometrische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure beruht auf der Titration des durch dieselbe aus Jodwasserstoffsäure ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

In der einfachen, von LENSSEN<sup>2</sup> angegebenen Form wird sie als ungenau bezeichnet, weil die Reaktion



unter solchen Umständen nicht vollständig von links nach rechts verläuft. Um dieses zu erreichen, setzt MOHR<sup>3</sup> ein Zinksalz zu,

<sup>1</sup> RUPP, *Chemiker Ztg.* 1909, 3.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. d. Chem. 91, 240.

<sup>3</sup> Lieb. Ann. d. Chem. 105, 60. Siehe: Lehrbuch der Mafsanalyse, 2, S. 120, s. a. BECKURTS, Die Methoden der Mafsanalyse 1910, I, S. 349.

welches die  $\text{Feoc}'''$ -Ionen als schwerlösliches Zinkferrocyanid entfernen. Die Vorschrift ist folgende:

Man löst die abgewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser und gibt Jodkalium in Substanz hinzu. Man versetzt nun mit Salzsäure, bis diese entschieden vorwaltend ist und mit einem Überschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kalt gesättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium so weit ab, dass ein mässiger Überschuss von letzterem Salze vorhanden ist und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück. In BECKURTS neuestem Lehrbuch<sup>1</sup> ist hierzu bemerkt: „Der Zusatz von Natriumbikarbonat über die Neutralisation hinaus ist unnötig.“

Nach dem, was wir auf Seite 424 über die Einwirkung von Jod auf Bikarbonat resp. über die der dabei entstandenen unterjodigen Säure auf Thiosulfat gesagt haben, ist ein Überschuss an Bikarbonat nicht nur nicht überflüssig, sondern falsch. Dies zeigen die folgenden Daten:

Tabelle 14.

Die in der zweiten Rubrik aufgeführten Mengen Ferricyankalium wurden stets in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 3 g KJ, 2 ccm verd.  $\text{HCl}$  (1:5) und 10 ccm Zinksulfatlösung (= 1.5 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Nach 10 Minuten wurden dann die in der dritten Rubrik angegebenen Mengen  $\text{NaHCO}_3$  hinzugefügt und mit Thiosulfat (0.049757-n.) und Stärke titriert.

Vers. Nr.	Abgewogen $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})$ g	Angewendet $\text{NaHCO}_3$ g	Verbrauch an Thios. ccm	Entspricht $\text{K}_3\text{Feic}$ g	Zu wenig gegen Einwage %
82	0.7831	8	44.67	0.7315	6.59
83	0.7970	6	46.95	0.7688	3.55
84	0.7808	4	47.05	0.7704	1.33
85	0.7117	3	43.17	0.7069	0.67

Einen Überschuss an Bikarbonat zu vermeiden, resp. die Lösung gerade zu neutralisieren, dürfte, da sie durch Jod gefärbt ist, kaum möglich sein.

Es ist nun nicht recht einzusehen, warum MOHR überhaupt die Lösung sauer macht, denn die Reaktion



ist eine solche, die keine Säure verbraucht. Freilich wird das Gleichgewicht dieser Reaktion, wie wir auch weiter unten zeigen

Siehe Anmerk. 3, S. 431.

werden, durch Säure nach rechts verlegt; aber das besorgt ja hier schon das Zinksulfat. Man bekommt denn auch sehr genaue Resultate, wenn man die neutrale Lösung von Ferricyankalium einfach mit Jodkalium und überschüssigem Zinksulfat versetzt und sofort titriert.

Vers. Nr. 86. 0.6622 g  $K_3Feic$  gelöst in 50 ccm  $H_2O + 3 g KJ + 10 ccm$  Zinksulfatlösung ( $1.5 g ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) brauchten 40.46 ccm Thiosulfat (0.049757-n.), d. i. 0.6625 g  $K_3Feic$ , zuviel gegen Einwage 0.045 %.

Versuch Nr. 87. 0.7979 g  $K_3Feic$  in derselben Weise titriert brauchten 48.72 ccm Thiosulfat, d. i. 0.7978 g  $K_3Feic$ , zu wenig gegen Einwage 0.012 %.

Weniger gefährlich, also in bikarbonatalkalischer Lösung ist es, in schwefelsaurer zu titrieren. Hier fallen die Resultate regelmäßig etwas zu hoch aus, aber selbst in sehr stark saurer Lösung sind die Fehler nicht bedeutend.

Tabelle 15.

Die abgewogenen Mengen  $K_3Feic$  wurden stets in 25 ccm  $H_2O$  gelöst, mit 3 g KJ und den in der dritten Rubrik verzeichneten Mengen verd. Schwefelsäure (2-n.) und mit 10 ccm Zinksulfatlösung ( $= 1.5 g ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) versetzt.

Vers. Nr.	Abgewog. $K_3Feic$ g	$H_2SO_4$ ccm	Titriert nach	Verbrauch an Thiosulfat (0.049757-n.)	Entspricht $K_3Feic$ g	D. i. zuviel geg. Einwage %
88	0.7823	25	$\frac{1}{2}$ Stde.	47.85	0.7835	0.15
89	0.7033	10	$\frac{1}{2}$ „	43.00	0.7041	0.11
90	0.7588	30	sofort	46.46	0.7608	0.26
91	0.7859	10	„	48.08	0.7873	0.18
92	0.7793	2	„	47.60	0.7794	0.013
93	0.7924	2	„	48.40	0.7925	0.013

Bei der Titration in saurer Lösung tritt einige Zeit nach deren Beendigung wieder die Färbung der Jodstärke auf; sie kehrt auch immer wieder, wenn man sie mit Thiosulfat beseitigt, selbst wenn man in verschlossenen Gefäßen mit übergeschichteter Kohlensäure arbeitet; bei der Titration in neutraler Lösung nicht.

Nach diesen Resultaten ist es also am vorteilhaftesten, die MOHRsche Methode in neutraler Lösung anzuwenden. Liegt eine saure Lösung eines Ferricyanids vor oder die freie Säure selbst, so neutralisiert man dieselbe zunächst mit Natronlauge und einem Tropfen Phenolphthalein, setzt dann ein oder zwei Tropfen verdünnte  $H_2SO_4$  hinzu, bis die Lösung eben sauer ist und gibt nun Jodkalium

und Zinksulfat hinzu, um dann nach dem Umschütteln sofort mit Thiosulfat zu titrieren. Alkalische Lösungen von Ferricyankalium müssen natürlich vor der Titration neutralisiert resp. schwach sauer gemacht werden.

Lediglich um zu sehen, wie weit die Reaktion



durch Säure und J' allein geführt werden kann, haben wir noch eine Reihe von Versuchen angestellt. Hierzu dienten folgende Lösungen:

Ferricyankalium ca. 0.1-mol.,  
 Schwefelsäure „ 2-norm.,  
 Thiosulfat „ 0.15-norm.

Tabelle 16.

Je 25 ccm der Ferricyankaliumlösung wurden in Stöpselflaschen mit wechselnden Mengen KJ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, so daß das Gesamtvolumen stets 50 ccm betrug. Die über der Flüssigkeit befindliche Luft wurde durch Kohlensäure verdrängt, und das Gefäß danach verschlossen stehen gelassen. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärke titriert, wieder mit Kohlensäure gefüllt und geschlossen usw. Wenn nach 10 Minuten keine Bläuung mehr eintrat, wurde die Titration als beendet angesehen, sonst nach bestimmter Zeit wieder titriert.

Vers. Nr.	KJ g	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ccm	$\text{H}_2\text{O}$ ccm	Zum Titrieren des ausgeschiedenen Jods gebraucht ccm Thiosulfat nach Stunden								
				$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	3	5	24	48	72	Sa
94	3	5	20	11.20	5.42	1.90	6.65	1.85	1.70	1.45	0.30	30.47
95	3	10	15	17.17	5.70	1.80	4.42	0.78	0.30	0.20	—	30.37
96	3	15	10	24.20	3.17	1.00	1.80	0.25	—	—	—	30.42
97	3	20	5	29.38	0.60	0.23	0.20	—	—	—	—	30.41
98	3	25	0	30.39	—	—	—	—	—	—	—	30.39
99	1	15	10	11.65	7.00	3.50	5.42	1.38	0.65	0.50	0.20	30.50
100	2	15	10	20.06	5.20	2.00	1.63	0.32	1.20	—	—	30.41
101	5	15	10	29.21	0.90	0.31	—	—	—	—	—	30.42

Aus der Tabelle 16 geht hervor, daß in allen Fällen, wenn auch in verschiedenen Zeiten eine angenähert konstante Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Am schnellsten verläuft die Reaktion unter den Bedingungen des Versuchs 98, aber die folgende Tab. 17 zeigt, daß das ausgeschiedene Jod nicht dem wahren Gehalt an Ferricyankalium entspricht.

Daß die Reaktion noch nicht zu Ende ist, erkennt man daran, daß wenn nach beendeter Titration Zinksulfat zugegeben wird, die Lösung sofort wieder blau wird.

Tabelle 17.

Abgewogene Mengen Ferricyankalium wurden in 25 ccm Wasser gelöst, dann 3 g KJ und 25 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben und  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Kohlensäure in verschlossener Flasche stehen gelassen. Danach wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (0.049757-n.) und Stärke titriert.

Vers. Nr.	Abgewogen $\text{K}_3\text{Feic}$ , g	Verbrauch an Thio-sulfat, ccm	Entspricht $\text{K}_3\text{Feic}$ , g	Zu wenig gegen Einwage, ‰
102	0.7648	46.30	0.7582	0.86
103	0.8063	48.79	0.7989	0.92
104	0.7269	44.06	0.7215	0.75

Versuch Nr. 105. 0.7609 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  in derselben Weise behandelt brauchten 46.13 ccm Thiosulfat = 0.7554 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ , zu wenig 0.72 ‰; nach Zusatz von 1.5 g  $\text{ZnSO}_4$  weitere 0.37 ccm, also in Sa. 46.50, d. i. 0.7614 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ , zuviel 0.066 ‰.

Die jodometrische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure unter Zusatz von Zinksulfat ist richtig ausgeführt, eine sehr bequeme und genaue, weit einfacher als die mit Permanganat und dieser unter allen Umständen vorzuziehen, wenn es sich um die Feststellung kleiner Mengen neben größeren von Ferrocyanwasserstoffsäure handelt. In solchem Falle ist die Permanganatmethode nicht zuverlässig, da sie eine Differenzmethode ist.

10 ccm einer Ferricyankaliumlösung, welche  $\frac{1}{10}$  mg  $\text{K}_3\text{Feic}$  enthielten, wurden durch Zusatz von Zinksulfat, Jodkalium und Stärkelösung noch deutlich blau gefärbt. Wir konnten mit dieser sehr empfindlichen Reaktion nachweisen, daß fast alle Ferrocyanalkaliumlösungen Ferricyankalium enthielten. Hiermit erklärt sich denn auch die Tatsache, daß die mit Ferrosulfat reduzierten verdünnten Lösungen der Ferricyanwasserstoffsäure nahezu farblos,<sup>1</sup> während gleich konzentrierte Lösungen, die man sich durch Lösen von Ferrocyanalkalium herstellt, gewöhnlich viel stärker gefärbt sind. Die wässrige Lösung des von uns benutzten, aufs sorgfältigste gereinigten Ferrocyanalkaliums war in verdünnten Lösungen (1 : 50) nahezu farblos, erst in konzentrierten Lösungen stärker gelb gefärbt. Obgleich die färbende Kraft des Ferricyankaliums eine sehr bedeutende ist, indem Lösungen, in denen es vermittle der oben angeführten Reaktion nicht mehr nachweisbar ist, noch gefärbt erscheinen, so scheint doch die Farbe der konzentrierten Lösungen unseres reinen Ferrocyanalkaliums nicht allein dem festgestellten

<sup>1</sup> Sie zeigen auch die eben besprochene Reaktion auf Ferricyanion nicht.

(s. S. 423) geringen Gehalt an Ferricyanid zuzuschreiben zu sein; denn beim längeren Schütteln mit Natriumamalgam wurden sie zwar heller, aber blieben doch noch deutlich gelb. Jedenfalls darf man hiernach behaupten, daß die Farbe des Ferrocyankaliums sehr schwach ist, daß die Ferrocyanionen wahrscheinlich farblos sind.

### III. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat nach DE HAËN gibt genaue Resultate, wenn sie wie folgt ausgeführt wird:

Man löst ca. 1 g des Ferrocyanids in einem Glaskolben in 150—200 ccm Wasser oder verdünnt eine vorliegende Lösung entsprechend und gibt 20 ccm Schwefelsäure (1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) hinzu und titriert mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganatlösung bis zum Farbumschlag gelbgrün in gelbrot.

2. Ebenso genau ist die Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure mit Permanganat nach der Reduktion mit Ferrosulfat.

3. Die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure nach RUPP und SCHIEDT durch Versetzen mit überschüssiger Jodlösung und Rücktitration des überschüssigen Jods mit Thiosulfat in bikarbonatalkalischer Lösung ist prinzipiell falsch, da man in bikarbonatalkalischer Lösung Jod nicht mit Thiosulfat titrieren kann.

In neutraler Lösung findet man 1—2% zu niedrige Werte.

4. Die Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure nach MOHR gibt genaue Resultate, wenn sie in folgender Weise ausgeführt wird:

Man löst ca. 0.7 g des Ferricyanids in ca. 50 ccm Wasser, gibt 3 g Jodkalium und 1.5 g eisenfreies Zinksulfat hinzu und titriert sofort nach dem Umschütteln mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfatlösung und Stärke das Jod. Liegt eine saure Lösung eines Ferricyanids vor, so wird dieselbe zweckmäßig zunächst neutralisiert, dasselbe muß mit alkalischen Lösungen geschehen. In bikarbonatalkalischer Lösung — nach der ursprünglichen MOHRschen Vorschrift — zu titrieren, ist hier ebenfalls prinzipiell falsch.

*Stuttgart, Institut für technische Chemie und Elektrochemie der Kgl. Technischen Hochschule, 18. Juni 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1910.

## Die Löslichkeit der Alkalisulfate in alkalihaltigen Lösungen bei 25°.

Gips in diesen Lösungen von Alkalisulfat und freiem Alkali.

Von

J. D'ANS und O. SCHREINER.

Diese Untersuchungen schlossen sich direkt an die des einen von uns über saure Sulfate<sup>1</sup> an. Sie verfolgen die Löslichkeitsisotherme (25°) des Systems Alkali—Schwefelsäure in Lösungen, die mehr Alkali als  $\text{SO}_4$  enthalten. Diese Teilisotherme beginnt mit der gesättigten Lösung des Alkalisulfats in reinem Wasser und endet mit der Lösung, die neben Alkalisulfat das Alkalihydroxyd als Bodenkörper hat. Diese Lösung fällt praktisch bei K und Na mit der gesättigten Lösung des Alkalihydroxyds in reinem Wasser zusammen. Die Sulfate sind in diesen hochkonzentrierten Lösungen nur spurenweise löslich.

Beim Ammonium müssen wir eine andere obere Grenze wählen. Wir haben den Endpunkt unserer Isotherme auf die Lösung verlegt, deren Dampfdruck bei 25° gleich einer Atmosphäre ist.

Die Bestimmungen wurden wie früher auch ausgeführt. Nur waren die Rührer gegen das Rührgefäß mit einem Quecksilberverschluss abgedichtet, um eine Anziehung von  $\text{CO}_2$  aus der Luft tunlichst zu vermeiden. Ein kleiner Karbonatgehalt der Lösungen war aber auch so nicht ganz auszuschließen.

Zur analytischen Bestimmung der Konzentration der gesättigten Lösungen wurde das freie Alkali mit Säure titriert, das Sulfat in einer zweiten Probe als  $\text{BaSO}_4$  zur Wägung gebracht.

### Natriumsulfat.

In die gesättigte Lösung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wurden steigende Mengen  $\text{NaOH}$  gebracht, die Lösungen genügend lange gerührt und dann analysiert. Die Bestimmungen ergaben:

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 49, 356; 61, 91; 63, 225; 65, 228.

Bodenkörper	In 1000 g Lösung	
	Mole (NaOH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	0	1.54 <sup>1</sup>
"	0.074	1.41
"	0.70	1.08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.47	0.90
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.02	0.59
"	2.82	0.24
"	3.52	0.126
"	5.83	0.013
NaOH·H <sub>2</sub> O	6.62 <sup>2</sup>	—

Die Löslichkeitskurve zeigt einen Knick bei 2.02 Mol (NaOH)<sub>2</sub>, es ist dies der Grenzpunkt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der angegebenen Konzentration von NaOH. Die Löslichkeit der Natriumsulfate wird im übrigen durch steigende Mengen freien Alkalis kontinuierlich erniedrigt.

#### Kaliumsulfat.

In ganz gleicher Weise wurde die Löslichkeitskurve des Kaliumsulfats bei steigender Konzentration an KOH aufgenommen.

Die Bestimmungen haben ergeben:

Mole in 1000 g Lösung	(KOH) <sub>2</sub>	0	0.258	0.433	1.13	2.86	3.42	4.809 <sup>4</sup>
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.617 <sup>3</sup>	0.433	0.280	0.137	0.035	0.009	

Der letzte Wert ist die Löslichkeit des KOH·2H<sub>2</sub>O in reinem Wasser.

Auch die Löslichkeit des Kaliumsulfats wird durch KOH stark erniedrigt.

#### Ammoniumsulfat.

Die gefundenen Zahlen sind die folgenden:

Mole in 1000 g Lösung	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	1.02	1.95	3.44	5.35	7.13	9.47 <sup>6</sup>
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.28 <sup>5</sup>	2.60	2.13	1.59	1.16	0.78	0

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Phys. Chem. Tab. S. 560.

<sup>2</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Phys. Chem. Tab. S. 560.

<sup>3</sup> Phys. Chem. Tabellen, S. 546.

<sup>4</sup> Phys. Chem. Tabellen, S. 546.

<sup>5</sup> Phys. Chem. Tabellen S. 554.

<sup>6</sup> Phys. Chem. Tabellen S. 603.

Auch  $\text{NH}_3$  erniedrigt bedeutend die Löslichkeit des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Wasser.

Bei keinem der drei Alkalisulfate wurde das Auftreten eines anderen Bodenkörpers (man könnte an die Bildung basischer Sulfate denken) beobachtet.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>1</sup> wurde auch in die eben besprochenen Systeme Gips eingeführt und es wurden die Existenzgebiete des Gipses resp. seiner Doppelsulfate in Lösungen bestimmt, die neben Sulfat auch noch freies Alkali enthalten. Bei hohen Konzentrationen an freiem Alkali tritt statt Gips das Calciumhydroxyd als beständiger Bodenkörper auf, nur beim Ammonium war Gips auch in den untersuchten  $\text{NH}_3$ -reichsten Lösungen beständiger Bodenkörper.

Wichtig und vereinfachend für unsere Untersuchung ist der Umstand, daß weder ein basisches Sulfat<sup>2</sup> des Calciums in Lösungen stabil zu sein scheint, noch Doppelverbindungen des Calciumhydroxyds mit Alkalihydroxyden oder basische Doppelsulfate des Calciums bekannt und zu erwarten sind.

Bei unseren Bestimmungen wurde das Auftreten anderer Bodenkörper als des zu nennenden auch nicht beobachtet.

Gips ist in gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei  $25^\circ$  beständiger Bodenkörper. Bei größerem Gehalt der Lösung an  $\text{NaOH}$  wird, bei Sättigung an Natriumsulfat,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  der beständige Bodenkörper. Die Grenze Gips— $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei Sättigung an  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wurde für  $25^\circ$  gefunden bei 1.41 Mole  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 1.48 Mole  $\text{NaOH}$  in 1000 g Lösung.

In einem entsprechenden Diagramm würde eine Kurve, die diesen Punkt mit dem Punkte, welche die Grenzlösung  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in reinem Wasser (1.588 g  $\text{CaSO}_4$ , 1.222 g  $\text{CaO}$  im Liter)<sup>3</sup> verbindet, die Gebiete des Gipses und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  voneinander scheiden.

In gesättigter Lösung an Kaliumsulfat ist der Syngenit  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ$  das beständige Calciumdoppelsulfat.

Bei bestimmter  $\text{KOH}$ -Konzentration findet sich dann die Grenze

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **53**, 420; **62**, 129.

<sup>2</sup> CAMERON und BELL, *Journ. Am. Chem. Soc.* **28**, 1220; *Chem. Centrbl.* **1906** II, 1235.

<sup>3</sup> CAMERON und BELL l. c.

Syngenit— $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei Sättigung an  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Für  $25^\circ$  wurde diese Grenze gefunden bei

0.433 Mole  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 0.515 Mole  $\text{KOH}$  in 1000 g Lösung.

Bei genügendem Zusatz von  $\text{KOH}$  zum Grenzpunkte  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Syngenit (0.175 Mole  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in 1000 g Lösung) tritt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper auf und man erhält so eine Grenzlösung mit den drei Kalksalzen Gips, Syngenit, Calciumhydroxyd, die für  $25^\circ$  die Zusammensetzung 0.158 Mole  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 0.114 Mole  $\text{KOH}$  in 1000 g Lösung hat.<sup>1</sup>

In einem Diagramm ist dieser Punkt mit den Grenzpunkten Gips—Syngenit, Syngenit— $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei Sättigung an  $\text{R}_2\text{SO}_4$  und dem Grenzpunkt  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Kurven zu verbinden. Die drei Kurven scheiden voneinander die Gebiete des Gipses, Syngenits und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  zur Grenzlösung Gips—Ammoniumsyngenit, die bei  $25^\circ$  2.63 Mole  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Liter enthält,<sup>2</sup> wird deren Konzentration wie folgt verschoben:

In 1000 g Lösung Mole $\text{NH}_3$	Mole $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
0.64	2.49
1.38	2.27
10.78	0.74

Diese Lösungen sind eigentlich metastabil, da bei  $25^\circ$  neben Syngenit nicht Gips, sondern schon das Ammoniumpentacalciumsulfat beständiger Bodenkörper ist. Die Zusammensetzung dieser Lösungen kann nur sehr wenig von den gemessenen verschieden sein.

Die  $\text{SO}_4$ -Konzentration der Grenzlösungen fällt ganz parallel der Löslichkeit des Ammonsulfats in Flüssigkeiten steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration.

<sup>1</sup> Aus den von HEROLD, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 417. 430, für seine Untersuchung „Kaustifikation des Kaliumsulfats“ durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausgeführten Bestimmungen läßt sich für diesen Punkt die Zusammensetzung 0.160 Mol  $\text{SO}_4$  und 0.115 Mol  $\text{OH}$  interpolieren.

<sup>2</sup> *Ber.* 39 (1906), 3327.

Der Ca-Gehalt der untersuchten Grenzlösungen wurde nicht bestimmt. Bei Mitberücksichtigung des Ca in den Zahlen unserer Analysenergebnisse würden die angegebenen Konzentrationen an Alkalisulfat etwas kleiner werden. Der Fehler übersteigt nicht drei Einheiten der zweiten Dezimale (Grenzpunkt Ammoniumsingenit—Gips) und dürfte meistens um den Betrag von etwa 0.01 Einheiten liegen.

*Darmstadt, Chem. Institut der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1910.

## Über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesiumlegierungen.

Von

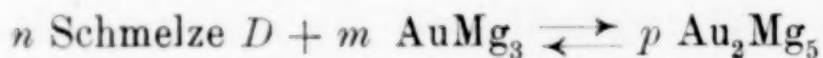
G. G. URASOW und RUDOLF VOGEL.

Mit 4 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit veröffentlichten wir fast gleichzeitig unabhängig voneinander zwei Arbeiten über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesiumlegierungen.<sup>1</sup> Wir sind, wie man aus ihnen ersieht, in den Hauptsachen zu völlig übereinstimmenden Resultaten gelangt, in zwei Punkten von sekundärer Bedeutung weichen wir jedoch voneinander ab. Nachdem wir unsere Resultate nachgeprüft und uns auf privatem Wege über die fraglichen Differenzen verständigt haben, erlauben wir uns, das Ergebnis unserer längeren schriftlichen Beratung unseren früheren Lesern mitzuteilen, indem wir ihnen hiermit das Verfolgen einer Polemik ersparen.

Der eine Teil des Zustandsdiagrammes, über den unsere Angaben auseinandergehen, ist in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Man ersieht, daß sich hier unsere Differenz auf die Natur der festen Phase bezieht, welche sich in Legierungen, deren Konzentrationen zwischen den Verbindungen  $\text{AuMg}_2$  und  $\text{AuMg}_3$  liegen, bildet, sowie auf die Veränderungen, welche diese Phase im kristallisierten Zustande bei fortschreitender Abkühlung erleidet.

Nach URASOW handelt es sich um eine chemische Verbindung mit 71.4 Atomprozent Mg entsprechend der Formel  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$ , die sich bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes  $Dd$  aus der Schmelze  $D$  und den Kristallen  $\text{AuMg}_3$  nach der Gleichung



bildet. Nach VOGEL, welcher die Existenz dieses Gleichgewichtes nicht nachweisen konnte, liegt ein gesättigter Mischkristall vor, der das Endglied einer von der Verbindung  $\text{AuMg}_3$  ausgehenden Mischungsreihe darstellt.

<sup>1</sup> VOGEL, „Über Gold-Magnesiumlegierungen“, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 169. — URASOW, „Auride des Magnesiums“, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 375.

Hierzu bemerken wir, daß der einwandfreie Nachweis der Existenz der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  durch verschiedene experimentelle

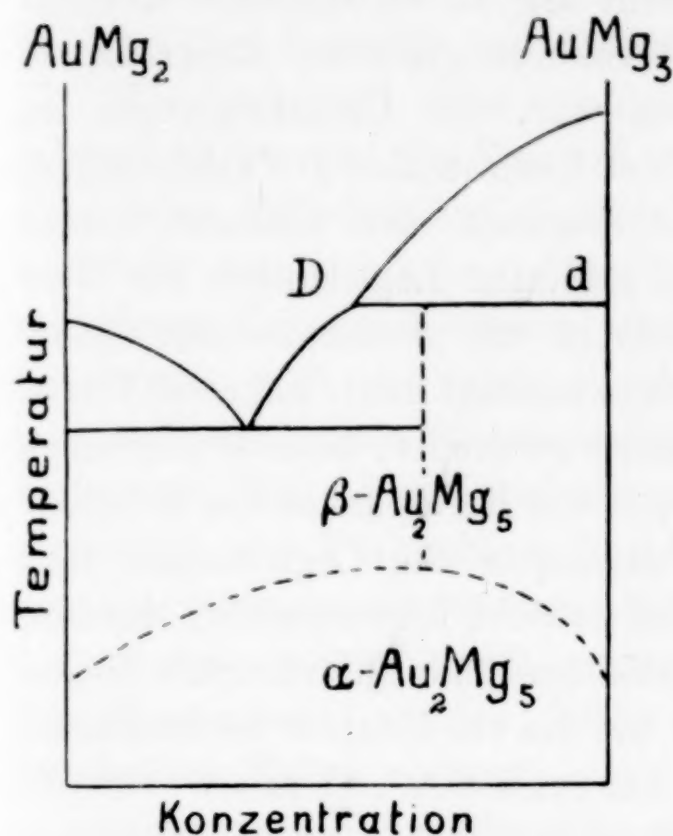


Fig. 1 (Urasow)

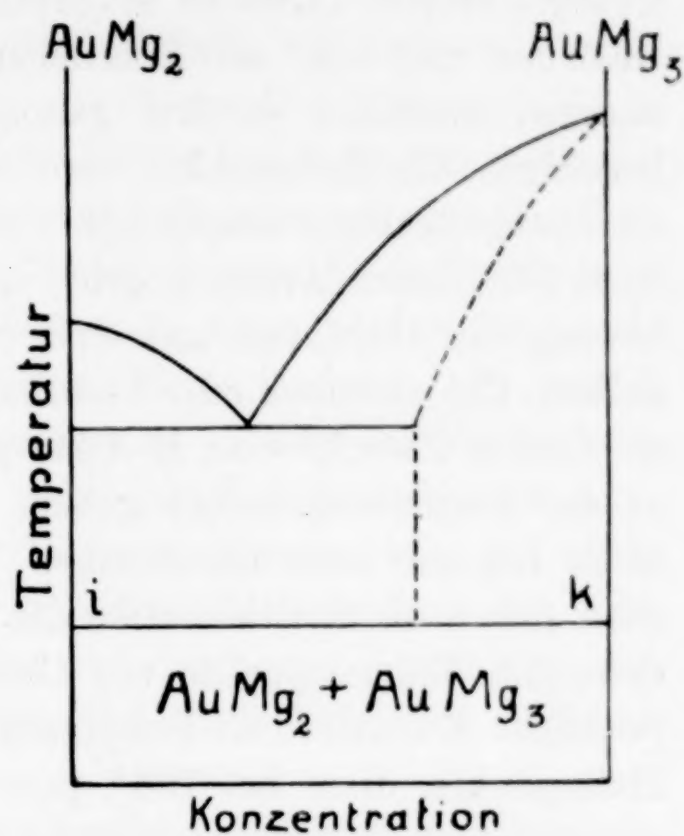


Fig. 2 (Vogel)

Schwierigkeiten in diesem Gebiet recht behindert wird. Die Verbindung tritt nämlich nur in dem eng begrenzten Konzentrationsbereich von 69—75 Atomprozent Mg auf und es drängen sich in dem in Frage kommenden Temperaturintervall von etwa 820 bis 700° eine Reihe thermischer Effekte stellenweise eng zusammen. Unter diesen Umständen können schon geringfügige Verschiebungen der Konzentration und der Gleichgewichtstemperaturen, welche durch die in diesem Gebiet auftretenden Saignerungen und Unterkühlungen, sowie durch Abbrand von Magnesium verursacht werden, zu Irrtümern Anlaß geben. Auf Grund der zahlreichen experimentellen Daten URASOWS muß man nun schließen, daß in der

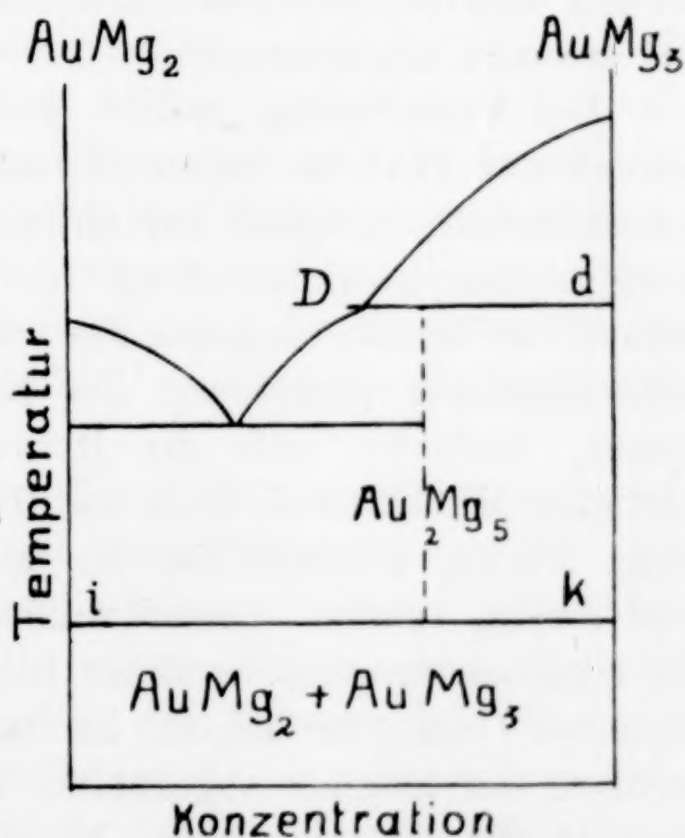


Fig. 3

Tat seine Auffassung, nach welcher eine chemische Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  vorliegt, zutreffend ist. Er untersuchte in dem fraglichen Konzentrationsgebiet von 71.4—75 Atomprozent Mg 13 verschiedene Konzentrationen und fand auf sämtlichen Abkühlungskurven dieser Legierungen, nachdem es ihm gelungen war, die Unterkühlungen zu beseitigen, die Haltepunkte, welche der Horizontalen *Dd* entsprechen, durchweg deutlich ausgeprägt. Der Umstand, daß URASOW, wie er Seite 378 seiner Arbeit angibt, die erhitzten Legierungen zur Verhütung von Oxydation mit einer Schicht von geschmolzenem Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbarium bedeckt hielt, während VOGEL zu diesem Zwecke eine H-Atmosphäre anwandte, könnte allerdings zu der Vermutung Anlaß geben, daß die Haltepunkte der Horizontalen *Dd* gar nicht durch einen Vorgang in den Legierungen, sondern durch die Kristallisation der Salzschrift hervorgerufen wurden, denn die Schmelzpunkte von Chlorkalium und Chlornatrium liegen praktisch bei derselben Temperatur wie die von URASOW beobachteten Haltepunkte, diese bei  $796^\circ$ , jene bei rund  $800^\circ$ . URASOW vervollständigt deshalb seine erwähnte Angabe dahin, daß er die Schmelzen mit 66—75 Atomprozent Mg, um impfen zu können, mit keinem der genannten Salze, sondern mit einem ungefähr bei  $400^\circ$  schmelzenden Gemisch gleicher Teile KCl und  $\text{CaCl}_2$  bedeckt hatte. Die Möglichkeit einer solchen Verwechslung scheidet also damit aus.

Man darf daher die Existenz der chemischen Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$ , welche sich bei  $796^\circ$ , der Temperatur der Horizontalen *Dd* bildet als erwiesen betrachten.

Die Veränderung, welche die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  beim Abkühlen auf  $716^\circ$  im festen Zustande erleidet, erklärt URASOW in seiner Arbeit, lediglich auf Grund des thermischen Befundes, als eine polymorphe Umwandlung der Verbindung, während VOGEL auf Grund der Veränderungen in der Struktur, welche sich nach schneller und langsamer Abkühlung der Reguli mikroskopisch nachweisen lassen, feststellt, daß die Kristallart, welche er für einen gesättigten Mischkristall hielt, die aber nach URASOW als die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  anzusprechen ist, sich in die Verbindungen  $\text{AuMg}_2$  und  $\text{AuMg}_3$  spaltet. Dieser Auffassung schließt sich URASOW an, da seine nachträglich in dieser Richtung angestellten Versuche die Angaben VOGELS bestätigen. Er fand bei der mikroskopischen Untersuchung der langsam abgekühlten Legierungen mit 66.6—75 Atomprozent Mg die bei VOGEL in Fig. 9 (Tafel VI) wiedergegebene eigentümliche Zerfallsstruktur, und es gelang ihm ebenfalls zu zeigen,

daß man durch Abschrecken der Reguli aus dem Zustandsfelde der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  ihren Zerfall in die Verbindungen  $\text{AuMg}_2$  und  $\text{AuMg}_3$  verhindern und so die Kristalle  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  bei tieferen Temperaturen in Form großer Polyeder (vgl. VOGEL Fig. 10 Tafel VI) realisieren kann.

Wie man sieht, läßt sich durch die thermische Untersuchung in solchen Fällen nur die Existenz einer Zustandsänderung nachweisen, aber keine Entscheidung darüber treffen, ob eine polymorphe Umwandlung der Verbindung oder ein Zerfall in zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung stattfindet, da diese beiden Zustandsänderungen sich thermisch in gleicher Weise äußern. Es treten innerhalb des ganzen Konzentrationsgebietes, in dem die Verbindung vorkommt, Haltepunkte auf, deren maximale Zeitdauer bei der Konzentration der Verbindung liegt. Dagegen können wir mit Hilfe des mikroskopischen Studiums der Struktur, insbesondere der Veränderungen, welche durch schnelle und langsame Abkühlung der Reguli verursacht werden, leicht mit Sicherheit feststellen, welcher von beiden Fällen vorliegt.

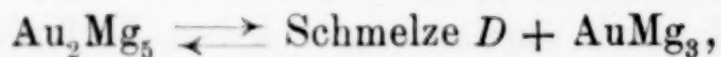
In unserm Falle gibt sich die fragliche Reaktion dadurch als ein Zerfall der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  in zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung zu erkennen, daß auf den geätzten Schliffflächen langsam abgekühlter Legierungen mikroskopisch helle und dunkle Partikel sichtbar sind, von denen die ersteren, beim Ätzen weniger angegriffenen, also goldreicher, die letzteren, stärker angegriffenen, goldärmer sind. Da man bei denjenigen Schliffen, welche außer den Zerfallsprodukten der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  noch die primär ausgeschiedene Verbindung  $\text{AuMg}_2$  bzw.  $\text{AuMg}_3$  enthalten, sich durch unmittelbaren Vergleich überzeugen kann, daß sich die hellen und dunkeln Partikel beim Ätzen genau wie jene Verbindungen verhalten, mit denen sie mitunter sogar verwachsen sind (vgl. VOGEL Fig. 7 und 8 Tafel VI), so ist damit erwiesen, daß die Komponenten, in welche die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  zerfällt, wirklich die Verbindungen  $\text{AuMg}_2$  und  $\text{AuMg}_3$  sind.

Läge eine polymorphe Umwandlung vor, so müßte man erwarten, mikroskopisch entweder gar keine Veränderung oder eine Aufteilung der Kristalle der primär gebildeten  $\beta$ -Form in kleinere sich gleichartig ätzende  $\alpha$ -Kristalle wahrzunehmen. Der mögliche Fall, daß, trotzdem die Konzentration der Kristalle bei der polymorphen Umwandlung dieselbe bleibt, sich die  $\alpha$ -Kristalle anders gegen das Ätzmittel verhalten als die  $\beta$ -Kristalle und daß gleichzeitig die Umwandlung bei schnellerer Abkühlung keine vollständige

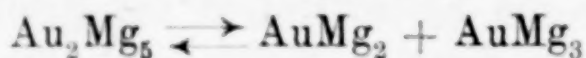
ist, wäre daran zu erkennen, daß durch andauerndes Erhitzen der Reguli unterhalb der Umwandlungstemperatur allmählich alle  $\beta$ -Kristalle in die  $\alpha$ -Form übergehen müßten. Das Mengenverhältnis der hellen und dunklen Partikel müßte sich also ändern. Um hierüber Gewißheit zu haben, exponierte VOGEL schon früher die Reguli mit 72.99, 70.78 und 69.58 Atomprozent Mg etwa zwei Stunden lang bei etwa 700°; eine Veränderung des Mengenverhältnisses nach dem Erhitzen war aber nicht zu konstatieren.

Bezüglich der Reaktion, die sich bei der Temperatur *ik* abspielt, sind wir noch insofern zu verschiedenen Ergebnissen gelangt, als die Temperatur des Zerfalls nach URASOW bei der Konzentration der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  ein Maximum hat, während sie nach VOGEL innerhalb der Versuchsfehlergrenze konstant ist. Eine Änderung der Zerfallstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration, entsprechend URASOWs Befunde, würde der ursprünglichen Auffassung VOGELs gemäß auf das Vorhandensein von Mischkristallen hindeuten. Bei näherer Betrachtung der von URASOW gefundenen Temperaturen zeigt sich aber, daß man nicht gezwungen ist, die Differenzen zwischen den einzelnen Beobachtungen im Sinne eines Maximums zu deuten. Welche Ursache die Differenzen in URASOWs Beobachtungen haben, können wir nicht entscheiden, jedenfalls entspricht das Auftreten des Zerfalls bei konstanter Temperatur, wie VOGEL es beobachtete, unserer in Fig. 3 wiedergegebenen Auffassung, nach welcher Mischkristalle in diesem Gebiete nicht auftreten.

Die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  unterscheidet sich also in eigentümlicher Weise von den drei anderen Gold-Magnesiumverbindungen  $\text{AuMg}$ ,  $\text{AuMg}_2$ ,  $\text{AuMg}_3$  durch das kompliziertere Atomverhältnis der Komponenten sowie durch ihre geringe Beständigkeit, da sie nur zwischen 716 und 796° stabil ist. Während die drei genannten Verbindungen unzersetzt schmelzbar und mindestens bis Zimmertemperatur vollkommen stabil sind, zerfällt die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$  einerseits beim Erhitzen auf die Temperatur von *Dd* in Schmelze *D* und eine der drei stabilen Verbindungen,  $\text{AuMg}_3$ , entsprechend der Gleichung



andererseits zerfällt sie auch beim Abkühlen, indem sie sich bei der Temperatur von *ik* gemäß der Gleichung



in die beiden stabilen Verbindungen  $\text{AuMg}_2$  und  $\text{AuMg}_3$  spaltet.

Unsere zweite Differenz betrifft die Gleichgewichtsverhältnisse

in der Mischungslücke der goldreicheren Legierungen (in VOGEL'S Diagramm Seite 173 *ab*, in URASOW'S Diagramm Seite 383  $l_1 l_2$ ). Hier fand VOGEL bei der mikroskopischen Untersuchung der Struktur der Legierungen zwischen *B* und *b* (vgl. Fig. 4) außer den zu erwartenden Strukturelementen, nämlich dem primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristall *b* und dem Eutektikum aus den beiden gesättigten Mischkristallen *a* und

*b* noch ein drittes nadelförmiges Strukturelement, welches sich im festen Zustande, wahrscheinlich infolge einer Erweiterung der Mischungslücke bei tieferer Temperatur gebildet hat (siehe VOGEL, Tafel V, Fig. 2). Diese Nadeln, welche sich beim Ätzen mit Königswasser verhalten wie der gesättigte Mischkristall *a*, sind demnach ein goldreicheres Abspaltungsprodukt des gesättigten Mischkristalls *b*, nämlich der gesättigte Mischkristall *a*.

Durch Abschrecken der betreffenden Reguli von verschiedenen Temperaturen konnte festgestellt werden, daß die Abspaltung dicht unterhalb der eutektischen Horizontalen *ab* stattfindet, was durch die Form der Sättigungskurve *bb'* zum Ausdruck gebracht ist (VOGEL Tafel V, Fig. 3).

Diese Zustandsänderung ist URASOW entgangen, da er den Hauptwert auf die thermische Untersuchung legte, während der genannte Vorgang sich thermisch gar nicht, sondern nur durch eine Veränderung in der Struktur zu erkennen gibt.

Endlich finden sich in unseren beiden Arbeiten noch kleinere Abweichungen bezüglich der genauen Lage einzelner Gleichgewichtskurven. Da URASOW eine bei weitem grössere Anzahl von Konzentrationen untersuchte, so können seine Angaben, wo sie von denen VOGEL'S abweichen, wohl als die genaueren betrachtet werden.

*St. Petersburg, Polytechn. Institut, Laboratorium f. allgemeine Chemie.  
Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1910.

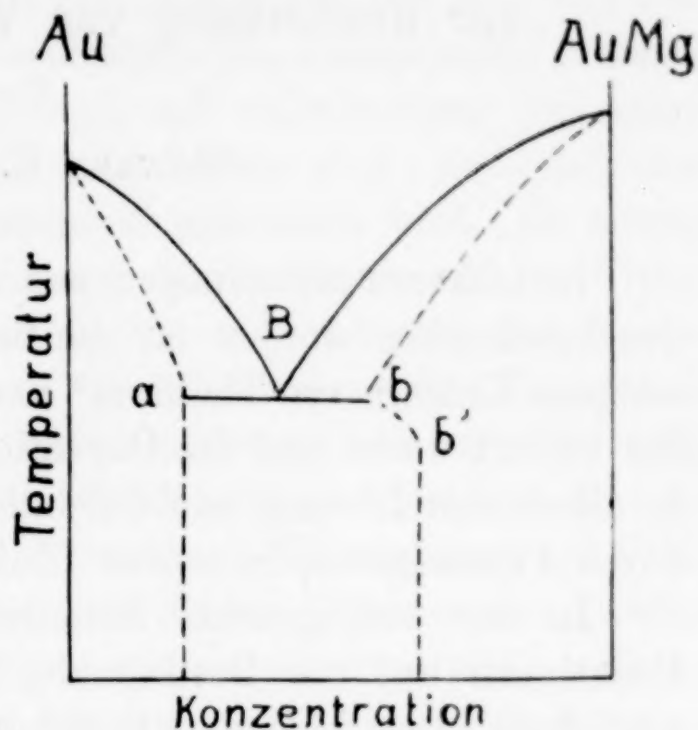


Fig. 4

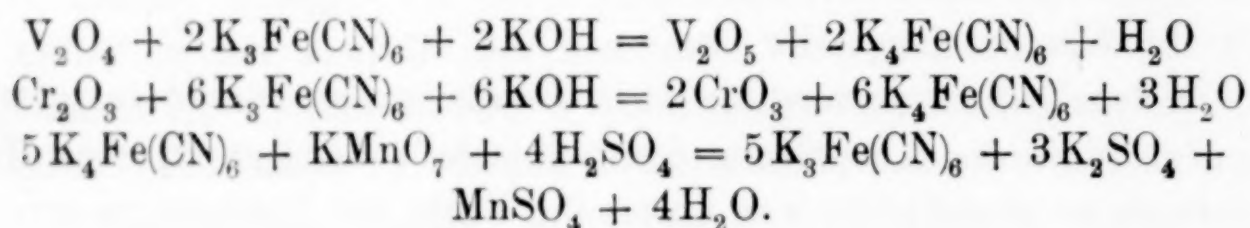
## Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zur Bestimmung von Vanadium und Chrom.

Von

HOWARD E. PALMER.<sup>1</sup>

In früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium sind Methoden beschrieben worden für die Bestimmung von Cer neben anderen seltenen Erden,<sup>2</sup> von Thallium<sup>3</sup> und von Arsen, Antimon und Zinn,<sup>4</sup> die basiert waren auf der Oxydationswirkung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung und Oxydation des entstehenden Ferrocyanids durch Permanganat in saurer Lösung.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Anwendung dieser Reaktionen auf die Bestimmung von Vanadium und Chrom beschrieben. Die folgenden Gleichungen stellen die Reaktionen dar:



### Bestimmung von Vanadium.

Eine Lösung von Ammoniumvanadat wurde hergestellt durch Auflösen des reinen Salzes in Wasser; ihren Gehalt bestimmte man durch Eindampfen gemessener Mengen im Platintiegel und Wägung vom Vanadinpentoxyd nach dem Glühen.

Durch bestimmte Mengen dieser Lösung von Ammoniumvanadat wurde nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure ein Strom von Schwefeldioxyd geleitet, bis die klare blaue Farbe vollständige Re-

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 59, 71.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 62, 218.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 67, 317.

duktion zu  $V_2O_4$  anzeigte. Die Lösung kochte man dann im Kohlendioxydstrom, bis die letzten Spuren von Schwefeldioxyd entfernt waren. Die abgekühlte Lösung versetzte man mit wenigstens 10 mal so viel Ferricyanid, als theoretisch zur Oxydation erforderlich war, und mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd. Die Lösungen von Ferricyanid und Kaliumhydroxyd müssen hinreichend konzentriert sein, so daß das gesamte Volumen der Lösung nur 100 oder 125 ccm beträgt. Es zeigte sich, daß wenigstens die angegebenen Mengen von Ferricyanid und Kaliumhydroxyd zur vollständigen Oxydation in der angegebenen Verdünnung erforderlich sind, und daß bei stärkerer Verdünnung mehr Ferricyanid gebraucht wird. Es erwies sich als notwendig, das Vanadium vor dem Ansäuern und der Titration mit Permanganat zu entfernen, da es sonst mit dem Ferrocyanid einen Niederschlag bildet. Die Entfernung des Vanadiums erfolgte durch eine Lösung von Bariumhydroxyd, die es vollständig als Bariumvanadat ausfällt. Der Niederschlag wurde nach dem Absitzen über Asbest abgesaugt, Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure angesäuert und mit Permanganat titriert. Titration in schwefelsaurer Lösung gab keine zufriedenstellenden Resultate, weil es schwierig war, den Endpunkt in Gegenwart des gebildeten Bariumsulfats zu erkennen; auch bei früheren Untersuchungen hatte sich schon gezeigt, daß anders als bei Ferrosalzen, das Ferrocyanid in der Kälte in Gegenwart verdünnter Salzsäure mit Permanganat titriert werden kann. Die Resultate der Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. $V_2O_5$ g	Angew. $K_3Fe(CN)_6$ g	Angew. KOH g	Gefunden $V_2O_5$ g	Fehler g
1	0.0960	4	6	0.0959	-0.0001
2	0.0960	4	6	0.0954	-0.0006
3	0.0960	4	6	0.0956	-0.0004
4	0.0960	4	6	0.0962	+0.0002
5	0.0960	4	6	0.0956	-0.0004
6	0.0960	4	6	0.0959	-0.0001
7	0.0960	4	6	0.0961	+0.0001
8	0.0960	4	6	0.0961	+0.0001
9	0.0960	4	6	0.0960	$\pm 0.0000$
10	0.0960	4	6	0.0961	+0.0001

### Bestimmungen von Chrom.

Wie BOLLENBACH und LUCHMANN<sup>1</sup> neuerdings gezeigt haben, kann Chrom quantitativ von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu  $\text{CrO}_3$  durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung oxydiert werden, und man erhält ein Maß für die GröÙe der Oxydation durch Titration des gebildeten Ferrocyanids mit Permanganat. Nach ihrer Methode wurde ein Überschuß von wenigstens der 4—6fachen theoretischen Menge an Kaliumferricyanid und 40—50 ccm einer 2-norm. Natriumhydroxylösung zur Chromlösung hinzugefügt, um vollständige Oxydation des Chroms zu bewirken. Das oxydierte Chrom wurde durch Fällung als Bariumchromat mit Bariumhydroxyd und Filtration entfernt. Das Filtrat säuerte man mit Chlorwasserstoff an und titrierte mit Permanganat nach BOLLENBACHS Abänderung von DE HAEN Methode,<sup>2</sup> wodurch die Schwierigkeit überwunden werden soll, die darin besteht, daß man bei der Titration großer Mengen von Ferrocyanid den Endpunkt schlecht erkennt wegen der Bildung eines Niederschlages von  $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$  während der Titration, wie zuerst GRÜTZNER<sup>3</sup> gezeigt hat. Diese Abänderung bestand darin, daß man zuerst einen Überschuß von Permanganat zur Lösung hinzufügte, und nachdem der Niederschlag verschwunden war, den Überschuß von Permanganat mit  $1/20$ -norm. Kaliumferrocyanid in Gegenwart einer Spur Ferrisalz zurücktitrierte, wobei die Bildung einer dauernden Grünfärbung von Ferriferrocyanid den Endpunkt anzeigte.

Bei Versuchen zur Prüfung dieses Verfahrens kam eine Lösung von Kaliumchromat zur Anwendung, deren Gehalt bestimmt war durch Fällen bestimmter Mengen als Merkurochromat und Wägen als Chromioxyd nach dem Glühen; ferner wurde der Gehalt auch bestimmt durch Fällung von Chromhydroxyd durch Ammoniak nach Reduktion mit Salzsäure und Alkohol.

Die Bestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Gemessene Mengen der Lösung von bekanntem Gehalt wurden schwach salzsauer gemacht und mit Schwefeldioxyd behandelt, bis die klare Grünfärbung vollständige Reduktion anzeigte. Das Schwefeldioxyd vertrieb man durch Kochen im Kohlendioxydstrom. Die abgekühlte Lösung versetzte man mit Kaliumferricyanid und Kaliumhydroxyd

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 60, 446.

<sup>2</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 47, 687.

<sup>3</sup> Chem. Centrbl. 1902 I, 500.

in Lösung nach dem oben beschriebenen Verfahren von BOLLENBACH und LUCHMANN.

Als man jedoch die Reagenzienmengen benutzte, die die genannten Autoren als ausreichend für die Oxydation des Chroms bezeichnet haben, erhielt man die niedrigen Resultate von Tabelle 2, woraus hervorgeht, daß die Oxydation unvollständig war. Als man dagegen das 15fache der theoretischen Menge von Kaliumferricyanid und eine ziemlich starke Lösung von Kaliumhydroxyd bei einem Gesamtvolumen von 100—125 ccm anwandte, wie bei den Versuchen der Tabelle 3, erhielt man Resultate, die mit den theoretischen übereinstimmten.

Tabelle 2.

Nr.	Angew. $\text{CrO}_3$ g	Angew. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ g	Angew. KOH g	Gefunden $\text{CrO}_3$ g	Fehler g
1	0.1010	6	12	0.0979	−0.0031
2	0.1010	8	16	0.0981	−0.0029
3	0.1010	8	16	0.0989	−0.0021
4	0.1010	8	12	0.0997	−0.0013

Tabelle 3.

Nr.	Angew. $\text{CrO}_3$ g	Angew. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ g	Angew. KOH g	Gefunden $\text{CrO}_3$ g	Fehler g
1	0.1010	16	15	0.1016	+0.0006
2	0.1010	16	15	0.1014	+0.0004
3	0.1010	16	15	0.1013	+0.0003
4	0.0505	16	15	0.1514	+0.0009
5	0.0505	16	15	0.0506	+0.0001

Wie bei den früheren Untersuchungen mußte eine Korrektur angebracht werden wegen der Permanganatmenge, die das Ferricyanid allein verbraucht.

#### Bestimmung von Vanadium und Chrom nebeneinander.

Für die Bestimmung von Vanadium und Chrom nebeneinander wurde das folgende Verfahren ausgearbeitet. Man teilte die Lösung, die beide Elemente in der höheren Oxydationsstufe enthielt, in zwei Teile. Den einen Teil der Lösung behandelte man nach schwachem

Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefeldioxyd, bis zur vollständigen Reduktion von Vanadium und Chrom. Dann kochte man die Lösung im Kohlendioxydstrom, bis die letzten Spuren von Schwefeldioxyd ausgetrieben waren. Die kalte Lösung versetzte man mit genügenden Mengen Kaliumferricyanid und Kaliumhydroxyd in gelöster Form, wobei das Chromisalz in  $\text{CrO}_3$ , das Vanadium aus dem Tetroxyd in Pentoxyd überging. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten gestanden hatte, wurde eine Lösung von Bariumhydroxyd bis zur vollständigen Fällung hinzugesetzt. Der Niederschlag von Bariumchromat und Bariumvanadat wurde über Asbest abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Das Filtrat säuerte man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an und versetzte mit einer bekannten Menge Permanganat im Überschufs, worauf dieser Überschufs mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Kaliumferrocyanid nach dem oben angegebenen Verfahren zurücktitriert wurde.

In dem andern Teil der Lösung wurde Vanadium folgendermaßen bestimmt. Die Lösung, deren Volumen etwa 100 ccm betrug, versetzte man mit 10—15 ccm Eisessig und mit Wasserstoffsuperoxyd, sodann erhitze man sie mehrere Minuten zum Sieden; hierdurch wurden Perchromsäure und Pervanadinsäure, die sich zuerst in der Kälte gebildet haben, zerstört, wobei das Chrom in die dreiwertige Form überging, während das Vanadium in fünfwerziger Form verblieb. Man verdünnte die Lösung etwas und setzte eine Lösung von Bleiacetat hinzu, um Bleivanadat vollständig auszufällen; das Chrom fiel natürlich nicht aus. Die Lösung wurde heftig gerührt, um den Niederschlag zusammenzuballen und sodann zum Sieden erhitzt, wodurch der Niederschlag kompakter wurde. Man filtrierte ihn dann über Asbest ab, wusch sorgfältig und löste in Kaliumhydroxyd. Die Lösung wurde stark mit Schwefelsäure angesäuert, wobei das Blei als Sulfat ausfiel, während die Vanadinsäure in Lösung blieb. Ein Strom von Schwefeldioxyd wurde dann bis zur vollständigen Reduktion des Vanadiums durch die Lösung geleitet; das Schwefeldioxyd vertrieb man durch Kochen im Kohlensäurestrom und die warme Lösung titrierte man mit Permanganat bis zur Rotfärbung, die man leicht auch in Gegenwart des weissen Bleisulfats erkennen konnte.

Diese Titration ergab die Menge des vorhandenen Vanadiums und durch Subtraktion der hierfür verbrauchten Permanganatmenge von der bei der ersten Titration verbrauchten Menge erhielt man die Anzahl Kubikzentimeter Permanganat, die für die Oxydation

von Chromoxyd zu Chromtrioxyd verbraucht sind. Die Resultate der Bestimmungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Nr.	Angew. $V_2O_5$ g	Angew. $CrO_3$ g	Gefund. $V_2O_5$ g	Fehler g	Gefund. $CrO_3$ g	Fehler g
1	0.1139	0.1010	0.1134	-0.0005	0.1010	$\pm 0.0000$
2	0.1139	0.1010	0.1139	$\pm 0.0000$	0.1017	+0.0007
3	0.1139	0.1010	0.1134	-0.0000	0.1019	+0.0009
4	0.1139	0.1010	0.1142	+0.0003	0.1019	+0.0009
5	0.1139	0.1010	0.1131	-0.0008	0.1015	+0.0005
6	0.1139	0.1010	0.1134	-0.0005	0.1016	+0.0006
7	0.1139	0.0505	0.1139	$\pm 0.0000$	0.0507	+0.0002
8	0.1139	0.0505	0.1134	-0.0005	0.0507	+0.0002
9	0.0569	0.0505	0.0565	-0.0004	0.0505	$\pm 0.0000$
10	0.0569	0.0505	0.0563	-0.0006	0.0508	+0.0003

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1910.

## Berichtigung

zu der Arbeit: „Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstofffällung der Metalle.“<sup>1</sup>

Von L. BRUNER und J. ZAWADZKI.

Herr F. AUERBACH hatte die Liebenswürdigkeit, uns aufmerksam zu machen, daß die in unserer Arbeit über die  $H_2S$ -Gleichgewichte nach der Formel von BODLÄNDER ausgeführten Rechnungen einer Korrektur bedürfen. Und zwar bedeuten in der von uns benutzten Formel von BODLÄNDER  $E_a$  und  $E_k$  die Potentiale in Lösungen, die 1 g-Äquivalent des Ions im Liter enthalten; dagegen sind die elektrolytischen Potentiale von WILSMORE und anderen auf Lösungen bezogen, die 1 Mol des Ions im Liter enthalten.

In folgendem soll die Formel von BODLÄNDER in einer Form benutzt werden, in der alle Größen auf Mole bezogen sind.

Es gilt dann für den Fall der Sulfide:

$$\frac{Q}{2 \cdot 23100} = E_a + E_k - 0.029 \log L$$

(wo  $Q$  die Bildungswärme des Sulfids,  $E_a$  die Zersetzungsspannung des Anions,  $E_k$  des Kations,  $L$  das Löslichkeitsprodukt bedeutet). Nach dieser Formel berechnet sich aus dem Löslichkeitsprodukte des  $Tl_2S$  die Zersetzungsspannung des Schwefelions zu

$$E_a = -0.545$$

und somit nach der neueren Vorzeichengebung das elektrolytische Potential des Schwefels gegen die Wasserstoffelektrode

$$E_h = +0.545.$$

Mit diesem Werte wurden die Löslichkeitsprodukte anderer Sulfide berechnet und in der folgenden Tabelle mit den experimentell ermittelten Werten verglichen.

Für die elektrolytischen Potentiale des Eisens,<sup>2</sup> des Silbers,<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **65** (1909), 136; *Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie* 1909, 267—312.

<sup>2</sup> FOERSTER, Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens (1909). — KISTIAKOWSKY, *Zeitschr. phys. Chem.* **70** (1910), 206. — RICHARDS u. BEER, *Zeitschr. phys. Chem.* **58** (1907), 31.

<sup>3</sup> LEWIS, *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 473.

Tabelle.

MeS	$\frac{Q}{46200}$	$E_k$	$L$ (berechn.)	$L$ (beob.)	Beobachter
MnS	0.961	+1.075	$1.4 \cdot 10^{-15}$		
FeS	0.471	+0.470	$1.5 \cdot 10^{-19}$	$3.7 \cdot 10^{-19}$	Bruner u. Zaw.
Tl <sub>2</sub> S	0.425	+0.322	$(4.5 \cdot 10^{-23})$	$4.5 \cdot 10^{-23}$	"
$\beta$ ZnS	0.888	+0.770	$1.2 \cdot 10^{-23}$	$1.1 \cdot 10^{-24}$	Glaxelli
NiS	0.375	+0.228	$1.4 \cdot 10^{-24}$		
CoS	0.430	+0.232	$3.0 \cdot 10^{-26}$		
CdS	0.700	+0.420	$3.6 \cdot 10^{-29}$	$5.0 \cdot 10^{-29}$	Bruner u. Zaw.
PbS	0.400	$\left\{ \begin{array}{l} +0.151(W)^1 \\ +0.120^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4.2 \cdot 10^{-28} \\ 3.6 \cdot 10^{-30} \end{array} \right.$	$3.4 \cdot 10^{-28}$	"
CuS	0.375	-0.329	$8.5 \cdot 10^{-44}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.2 \cdot 10^{-42} \\ 5.9 \cdot 10^{-42} \end{array} \right.$	Knox Immerwahr
Ag <sub>2</sub> S	0.072	-0.798	$1.6 \cdot 10^{-49}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.9 \cdot 10^{-51} \\ 3.9 \cdot 10^{-50} \\ 4.8 \cdot 10^{-53} \end{array} \right.$	Bernfeld Knox Lucas
HgS	0.193 (Varet)		$4.0 \cdot 10^{-52}$	$1.0 \cdot 10^{-53}$	Knox
	0.134 (Thomsen)	-0.753	$2.0 \cdot 10^{-49}$	$6.7 \cdot 10^{-48}$	Immerwahr

des Bleis<sup>3</sup> wurden die neuen Daten benutzt; die auf elektrischem Wege experimentell bestimmten Löslichkeitsprodukte des Silbers wurden dementsprechend Neuberechnet, die Bildungswärme des CuS wurde nach DONNAN<sup>4</sup> gleich 17340 cal gesetzt.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Werten ist durch Berücksichtigung der neueren Angaben über elektrolytische Potentiale (mit Ausnahme des Bleis) noch besser geworden. Unsere Vermutungen<sup>5</sup> über die mangelhafte Übereinstimmung fallen, was das FeS betrifft, selbstverständlich fort; die Ausführungen über das Zinksulfid bleiben dagegen stichhaltig; es wird nämlich die nicht ganz genügende Übereinstimmung in diesem Falle durch die bekannte Umwandlung des  $\beta$ ZnS in das weniger lösliche  $\alpha$ ZnS verursacht.

<sup>1</sup> Der nach WILSMORE VON NERNST, Theoretische Chemie, 6. Aufl., berechnete Wert.

<sup>2</sup> ABEGG, Handbuch, 4. Gruppe, S. 638.

<sup>3</sup> ABEGG, Handbuch III B, 2. Abt. (4. Gruppe), S. 638.

<sup>4</sup> ABEGG, Handbuch II B, 1. Abt., S. 576.

<sup>5</sup> Bull. l'Acad. Sci. de Cracovie 1909, 311.

Krakau II, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1910.

## Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emailledarstellung.

Erwiderung  
auf die Bemerkung der Herren HILLRINGHAUS und HEILEMANN.<sup>1</sup>

Von  
LUDWIG WEISS.

Die Herren HILLRINGHAUS & HEILEMANN (resp. die Chemische Fabrik Güstrow) nehmen an, daß in meiner Publikation<sup>2</sup> (mit R. LEHMANN) bei Erwähnung des Zirkonoxyds zu Emailletrübungen „wohl versehentlich“ das Zitat des der obigen Fabrik gehörenden D. R. P. Nr. 189364, Kl. 32 b, Gruppe II unterblieben sei, weil nur ganz im allgemeinen auf Verwendung des Zirkonoxyds zu dem gedachten Zweck hingewiesen wurde. Die Herren Autoren bringen deshalb ihr Patent in Erinnerung. — Ich habe hierauf zu erwidern, daß ich die Erwähnung dieses Patentes aus sachlichen Gründen mit Absicht unterlassen habe. Ich werde aber nicht verfehlen darauf noch ausführlicher an einer anderen Stelle zurückzukommen.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 436.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **65** (1910), 218—227.

München, 31. Mai 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1910.

Band 67.

(Schlussheft von Band 67.)

Heft 4.

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

J. M. VAN BEMMEL-*Leiden*, W. BILTZ-*Clausthal*, B. BRAUNER-*Prag*,  
H. LE CHATELIER-*Paris*, F. W. CLARKE-*Washington*, A. CLASSEN-*Aachen*,  
W. CROOKES-*London*, C. ENGLER-*Karlsruhe*, FRANZ FISCHER-*Berlin*, F. A.  
GOOCH-*New Haven, Conn.*, F. HABER-*Karlsruhe*, W. HEMPEL-*Dresden*,  
E. HEYN-*Charlottenburg*, J. H. VAN'T HOFF-*Berlin*, K. A. HOFMANN-*Mün-*  
*chen*, S. M. JÖRGENSEN-*Kopenhagen*, F. KEHRMANN-*Genf*, N. S. KURNAKOW-  
*St. Petersburg*, K. KRAUT-*Hannover*, F. W. KÜSTER-*Charlottenburg*,  
G. LUNGE-*Zürich*, J. W. MALLET-*Virginia*, W. MUTHMANN-*München*, F.  
MYLIUS-*Charlottenburg*, W. NERNST-*Berlin*, TH. W. RICHARDS-*Cambridge,*  
*Mass.*, H. E. ROSCOE-*London*, A. ROSENHEIM-*Berlin*, O. RUFF-*Danzig*, K.  
SEUBERT-*Hannover*, W. SPRING-*Lüttich*, T. E. THORPE-*London*, R. F. WEIN-  
LAND-*Tübingen*, L. WÖHLER-*Karlsruhe* und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.



Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**

Ausgegeben am 28. Juli 1910. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften  
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—.  
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.—.

GENERAL LIBRARY,  
UNIV. OF MICH.  
AUG 18 1910

## Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Otto Hauser und H. Herzfeld, Über Zirkonsulfate. III. Mit 1 Figur im Text. (3. Mai 1910.) . . . . .	369
Fritz Ephraim u. Samuel Model, Über Doppelbromide des Mangans. (30. Mai 1910.) . . . . .	376
Fritz Ephraim und Samuel Model, Über einige Doppelchloride und Jodide des Zinks. (30. Mai 1910.) . . . . .	379
C. Doelter, Die Elektrizitätsleitung in Kristallen bei hohen Temperaturen. (11. Juni 1910.) . . . . .	387
R. J. Meyer u. Herbert Winter, Über das Scandium. II. (13. Juni 1910.)	398
Erich Müller und Otto Diefenthaler, Über die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure. (20. Juni 1910.)	418
J. D'Ans und O. Schreiner, Die Löslichkeit der Alkalisulfate in alkalihaltigen Lösungen bei 25°. (1. Juni 1910.) . . . . .	437
G. G. Urasow u. Rudolf Vogel, Über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesiumlegierungen. Mit 4 Figuren im Text. (11. Juni 1910.) .	442
Howard E. Palmer, Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zur Bestimmung von Vanadin und Chrom. (22. Juni 1910.)	448
L. Bruner und J. Zawadski, Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstofffällung der Metalle“. (24. Mai 1910.) . . . . .	454
Ludwig Weiss, Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emaille-darstellung. (2. Juni 1910.) . . . . .	456

### Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 67.

Dieses Heft ist ausgegeben am 28. Juli 1910.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 22. Juli 1910).

- A. Kailan, Über die Funkenerscheinungen in den Elektrolyten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. (7. Juli 1910.)
- W. Biltz, Über die chemische Zusammensetzung der Staßfurter Salztone. (8. Juli 1910.)
- G. Karl, Über einige neue Thoriumsalze. (9. Juli 1910.)
- Browning und Palmer, Die gravimetrische Bestimmung von Vanadium als Silbervanadat. (11. Juli 1910.)
- Flint, Untersuchungen über die Komplexität des Tellurs. (11. Juli 1910.)
- E. S. Shepherd u. G. A. Bankin, Mitteilung aus dem Carnegie Institut No. 3, Das binäre System von Tonerde mit Kieselsäure und Magnesia. (14. Juli 1910.)
- S. Hilpert, Schweflige Säure als Ätzmittel für metallographische Zwecke. (14. Juli 1910.)
- M. Korbayshi, Über die Legierungen des Tellurs mit Cadmium und Zink. (14. Juli 1910.)
- G. Bruni u. E. Quereigh, Über das Zustandsdiagramm der Silber-Cadmiumlegierungen. (16. Juli 1910.)
- W. Herz, Die Umsetzung zwischen Strontiumsulfat und Natriumkarbonat. (17. Juli 1910.)
- G. Urbain, Lutetium und Neoytterbium oder Cassiopeium und Aldebaranum. (20. Juli 1910.)

